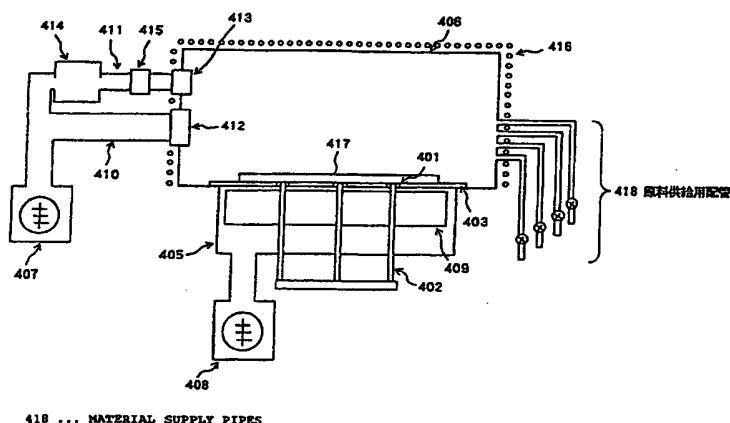




<p>(51) 国際特許分類6 H01L 21/316, 21/31, 27/108</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/08680</p> <p>(43) 国際公開日 2000年2月17日(17.02.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04145</p> <p>(22) 国際出願日 1999年8月2日(02.08.99)</p> <p>(30) 優先権データ          特願平10/219183 1998年8月3日(03.08.98) JP          特願平10/219184 1998年8月3日(03.08.98) JP          特願平10/219187 1998年8月3日(03.08.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本電気株式会社(NEC CORPORATION)[JP/JP] 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 辰巳 徹(TATSUMI, Toru)[JP/JP] 山下 篤(YAMASHITA, Atsushi)[JP/JP] 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 若林 忠, 外(WAKABAYASHI, Tadashi et al.) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54)Title: VAPOR GROWTH METHOD FOR METAL OXIDE DIELECTRIC FILM AND VAPOR GROWTH DEVICE FOR METAL OXIDE DIELECTRIC MATERIAL

(54)発明の名称 金属酸化物誘電体膜の気相成長方法および金属酸化物誘電体材料の気相成長装置



# (57) Abstract

A vapor growth method for a metal oxide dielectric film capable of forming on a plug a metallic oxide excellent in orientation and crystallinity at low temperature, comprising introducing an organic metal material gas and an oxidizing gas into a vacuum container from separate inlets while a substrate disposed in the vacuum container being heated and forming a film with a total pressure within the vacuum container kept at not higher than  $1 \times 10^{-2}$  Torr; the method further comprising, when forming a metal oxide dielectric film having a Perovskite type crystal structure, using different film forming conditions for a first film forming condition for forming an initial nucleus or an initial layer and a second film forming condition for growing a film of a Perovskite type crystal structure on the formed initial nucleus and selecting an optimum one of the conditions for film forming; and a vapor growth device for implementing the above vapor growth methods.

## (57)要約

本発明は、配向性、結晶性ともに優れた金属酸化物をプラグ上に低温で形成することを可能にする金属酸化物誘電体膜の気相成長方法に関し、真空容器内に配した基板を加熱しながら、有機金属材料ガスと酸化ガスを別の導入口から真空容器内に導入し、真空容器内の全圧が $1 \times 10^{-2}$  Torr以下で成膜する。さらに本発明は、ペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜を成膜する場合に、初期核形成もしくは初期層形成を行う第一の成膜条件と、その後に、形成された初期核上にペロブスカイト型結晶構造の膜成長を行う第二の成膜条件とで成膜条件を変え、それぞれ最適な条件を選んで成膜する。さらには、それらの気相成長方法を実現するための気相成長装置に関する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロベニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TZ	タンザニア
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
CA	カナダ	HU	クロアチア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明細書

金属酸化物誘電体膜の気相成長方法および金属酸化物誘電体材料の気相成長装置

技術分野

本発明は容量素子を有する半導体装置の製造方法および製造装置に関し、詳しくは半導体集積回路のキャパシタもしくはゲートに用いられる金属酸化物高誘電体膜、金属酸化物強誘電体膜、さらには $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜を有機金属材料ガスを用いて気相成長させる際に使用される気相成長方法および気相成長装置に関する。

背景技術

近年、強誘電体容量を利用した強誘電体メモリーや、高誘電体容量を利用したダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー(DRAM)等が活発に研究開発されている。これらの強誘電体メモリー及びDRAMは選択トランジスタを備えており、該選択トランジスタの一方の拡散層に接続された容量をメモリセルとして情報を蓄えている。強誘電体容量は容量絶縁膜として $Pb(Zr, Ti)O_3$  (以下「PZT」と呼ぶ)等の強誘電体膜を用いており、強誘電体を分極させることにより不揮発性の情報を蓄えることができる。一方、高誘電体容量は、容量絶縁膜として $(Ba, Sr)TiO_3$  (以下「BST」と呼ぶ)等の高誘電体薄膜を用いているため、容量のキャパシタンスを高めることができ、素子を微細化することが可能になる。

半導体素子にこのようなセラミック材料を使用する上で、下部電極となる導電膜上に、このようなセラミック材料を結晶性良く薄膜で堆積することが極めて重要である。薄膜の堆積方法として従来ゾルゲル法、スパッタ法、CVD法が報告されている。

ゾルゲル法は、有機溶剤に溶かした有機金属材料をスピコート法によって、下部電極を形成したウェハー上に塗布し、酸素中アニールによって結晶化させる方法である。この方法では、固相内で結晶化が起こるために、結晶化に必要な温度は非常に高く、金属酸化物誘電体膜がPZTの場合、十分な強誘電体特性を示す結晶化温度は600℃であり、BSTの場合、十分な高誘電体特性を示す結晶化温度は

650°Cである。このときの結晶の配向性も不揃いであるといった欠点を有する。さらに、ゾルゲル法は大口径ウエハーに対応するのが難しく、また、段差被覆性が悪く、デバイスの高集積化には向かない。

次にスパッタ法は、ターゲットとして、成膜するセラミックスの焼結体を用い、 $\text{Ar}+\text{O}_2$  プラズマを用いた反応性スパッタによって、電極を形成したウエハー上に成膜し、その後、酸素中アニールによって結晶化を行う方法である。ターゲットを大口径化することによって均一性が得られ、プラズマ投入パワーを上げることによって十分な成膜速度が得られる。しかし、スパッタ法においても、結晶化に高温を要するといった欠点を有し、金属酸化物誘電体膜がPZTの場合、十分な強誘電体特性を示す結晶化温度は600°Cであり、BSTの場合、十分な高誘電体特性を示す結晶化温度は650°Cである。さらに、スパッタ法では組成が、ターゲットの組成によってほとんど決まってしまうために、組成を変化させるにはターゲットの交換が必要であり、工程的に不利である。

次にCVD法は、原料をガスの状態で真空容器に輸送し、成膜するものである。CVD法は、大口径ウエハーにおける均一性及び表面段差に対する被覆性に優れ、ULSIに応用する場合の量産化技術として有望であると考えられる。金属酸化物誘電体膜の構成元素である金属はBa、Sr、Bi、Pb、Ti、Zr、Ta、Laなどで、適当な水素化物、塩化物が少なく、気相成長法には有機金属が用いられる。しかし、これらの有機金属は蒸気圧が低く、室温では固体もしくは液体のものが多く、キャリアガスを使った輸送方法が用いられている。

図2は、キャリアガスを用いた場合の反応ガス供給方法を示した模式図である。恒温槽201、ボトル202、ボトル内に用意された有機金属材料203、 $\text{Ar}$ 、 $\text{N}_2$ 等の不活性なキャリアガスの供給パイプ204、キャリアガスのマスフローコントローラ210、キャリアガスによって輸送される有機金属材料ガスの供給パイプ205、加熱機構206を備えた成長室207、ガスの排気口209等からこの装置は構成される。

ボトル内に用意された有機金属材料203は、例えばストロンチウムビスジピバロイルメタナート $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ やバリウムビスジピバロイルメタナート $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ や鉛ビスジピバロイルメタナート $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ あり、常温では固体もしくは液体状態を保持している。この装置を用いたCVD法では、これらの有機金属材料を、ボトル202

の中で昇華させて、供給パイプ204より供給されたキャリアガスに同伴させて、成長室207に供給することで、加熱されたウェハー208上に成膜する。このときの成膜中の圧力は大気圧もしくは数Torr程度の減圧である。

しかしながら、このような方法をとる場合、キャリアガス中の有機金属材料ガス流量を定量化し、かつ正確に流量を制御することが困難であるといった欠点がある。すなわち、キャリアガス中には、恒温槽202の温度で決定される飽和蒸気圧以上の有機金属原料ガスが含まれ、この流量はキャリアガス流量だけでなく、原料固体の表面積、恒温槽の温度等に依存するためである。また、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス32巻4175ページ(Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32(1993)P. 4175)に掲載の、この成膜方法を用いたPTO(チタン酸鉛： $\text{PbTiO}_3$ )の成膜についての記述によれば、PTOの成膜温度は570℃とやはり非常に高温であり、また、配向性も揃っていないといった欠点を有する。

減圧下で基板に反応性分子を供給し、薄膜を成膜する方法について、特開平5-251355号公報に記載がある。該公報の成膜方法は、ガス利用効率の向上と膜厚均一性の向上を目的としており、供給した反応ガスに含まれた分子の平均自由行程が真空容器内における基板と真空容器の真空側露出壁との最短距離よりも長くなるように真空容器内の圧力を設定するガスを用いた薄膜作成方法について開示している。該公報においては、分子の平均自由行程 $d(\text{m})$ とガスの温度 $(\text{K})$ 、ガスの圧力 $P(\text{Pa})$ 、ガス分子の直径 $D(\text{m})$ との関係について記載しており、その関係は、 $d = 3.11 \times 10^{-24} \times T / (P \times D^2)$ に示されているように平均自由行程はその分子の直径の自乗に反比例する。有機金属材料ガスの分子の直径は、該公報に示されている $\text{Si}_2\text{H}_6$ 分子の直径よりも10倍以上も大きいため、有機金属材料ガスの平均自由行程は $\text{Si}_2\text{H}_6$ 分子の平均自由行程の1/100以下になる。したがって、特開平5-251355号公報に開示された方法では、装置上、製造可能な距離を基板と真空容器の真空側露出壁との間にとった場合、真空容器内の圧力を $1 \times 10^{-5}$  Torr以下に設定しなければならない。

金属酸化物誘電体膜を成膜する場合、酸化ガスを導入し、有機金属材料によって供給される金属を十分に酸化する必要がある。 $1 \times 10^{-5}$  Torr以下のような希薄な雰囲気では、酸化が十分に起こらず結晶性が悪化するという問題点がある。さ

らに、 $1 \times 10^{-6}$  Torr以下のような希薄な雰囲気では、原料の基板表面への供給量が少なく、成膜速度が遅く、半導体装置の製造方法として用いた場合、コストがかかりすぎるという問題点がある。従って、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 等の直径の小さな分子では有効であるとしても、大きな分子を扱い、しかも十分酸化しなければならない金属酸化物誘電体膜の成膜へ適用は難しい。また、開示されている基板温度も、 $700^\circ\text{C}$ 程度と非常に高く、比較的低温での成膜が要求される本用途には向かない。また、金属酸化物誘電体膜の重要な要求特性である膜の配向性について全く記載されていない。

これまでの強誘電体メモリー及びDRAMの形成においては、上記のような成膜方法が用いられているが、酸素雰囲気中で $600^\circ\text{C}$ 程度以上の高温加熱が不可欠であり、また配向性の制御を行うことも困難であった。

さらに、半導体装置の構造的な側面について説明すると、強誘電体容量及び高誘電体容量を機能させるためには、選択トランジスタの拡散層に容量のどちらか一方の電極を電氣的に接続する必要がある。従来より、DRAMにおいては、選択トランジスタの一方の拡散層に接続されたポリシリコンを容量の一方の電極とし、該ポリシリコンの表面に容量の絶縁膜として $\text{SiO}_2$ 膜や $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜等を形成し、容量とする構造が一般的である。しかしながら、セラミック薄膜は酸化物であるため、ポリシリコンの表面に直接形成しようとするするとポリシリコンが酸化されるため、良好な薄膜を形成することができない。そのため、1995シンポジウム・オン・ブイエルエスアイ・ダイジェスト・オブ・テクニカル・ペーパーズ(1995 Symposium on VLSI Technology Digest of technical Papers) pp. 123ではAl等からなる金属の局所配線により、容量上部電極と拡散層とを接続するセル構造が述べられている。また、インターナショナル・エレクトロン・デバイス・ミーティング・テクニカルダイジェスト(International electron devices meeting technical digest) 1994, p. 843には、ポリシリコン上にTiNバリア金属を用いてPZT容量を形成する技術が述べられている。DRAMについては、例えば、インターナショナル・エレクトロン・デバイス・ミーティング・テクニカルダイジェスト(International electron devices meeting technical digest) 1994, p. 831には、ポリシリコンプラグ上に形成された $\text{RuO}_2/\text{TiN}$ 下部電極上にSTO

(チタン酸ストロンチウム： $\text{SrTiO}_3$ )薄膜を成膜し、容量を形成する技術が述べられている。

しかしながら、上記のような成膜方法には以下の問題点がある。第一の問題点は、金属酸化物誘電体膜の結晶化温度が $600^\circ\text{C}$ 以上と高くインターナショナル・エレクトロン・デバイス・ミーティング・テクニカルダイジェスト(International electron devices meeting technical digest)1994, p.843に示されているようにTiNをバリアメタルとして用いたとしても、TiNの酸化は避けられず、コンタクト抵抗が増えるという点である。さらにプラグの材質を、ポリシリコンに変えてWやAlといった金属にすることも困難である。Wは酸化しやすく、Alは融点を超えるからである。それぞれの金属の実質的な上限温度は、TiNについては約 $500^\circ\text{C}$ 、W、Alは約 $450^\circ\text{C}$ である。

ジャパン・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス32巻4057ページ(Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32(1993)P. 4057)では、スパッタ法においてターゲットを多元にして、それぞれの構成金属酸化物を用い、同時スパッタすることによって組成を制御し、PZTの結晶化温度を $415^\circ\text{C}$ と下げる方法が開示されている。しかしながら、スパッタ法では段差被覆性が悪く、スタック型もしくはトレンチ型容量の側壁部に成膜することが難しいという問題があり、半導体集積回路の容量製造技術に対しては解決策となり得ない。

同じく、ジャパン・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス32巻4057ページ(Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32(1993)P. 4057)には、あらかじめ、Pt電極上に、 $\text{PbLaTiO}_3$  (PLT)バッファ層を5nm形成し、その後、PZTをスパッタすることによって、PZTの結晶化温度を $415^\circ\text{C}$ と下げる方法が開示されている。しかしながら、スパッタ法では段差被覆性が悪く、スタック型もしくはトレンチ型容量の側壁部に成膜することが難しいという問題があり、半導体集積回路の容量製造技術に対しては解決策となり得ない。さらに、PLTは常誘電性で、しかも誘電率がPZTに比較して低いため、デバイス駆動時、電圧がPLT層にかかり、低電圧において強誘電性特性を得にくいという問題がある。

第二の問題点は、薄膜化したとき誘電体膜の特性が劣化する点である。高速化、微細化を行うためには電源電圧の減少が必須であり、容量絶縁膜に必要な電界

を与えるために、金属酸化物誘電体膜容量絶縁膜の薄膜化が必要である。図3はPt上にゾルゲル法を用いてPZT膜を成膜したときの膜厚と自発分極 $2P_r$ を示したものである。膜厚が200nm以下になると急激に自発分極値が減少していることが分かる。同様な現象はBSTにおいても観察されている。CVDによって $\text{RuO}_2$ 上に形成したBST膜の誘電率は50nmから急激に減少するという問題がある。これは、下部電極界面近傍の結晶性が悪いことに起因する。以上の問題より、従来の成膜方法では、容量絶縁膜の薄膜化をはかり、電源電圧を下げることは難しい。

第三の問題点は、膜の配向性をコントロールできないという点である。配向性を揃えることには次の利点がある。第一は多結晶の粒界が連続となり、リーク電流が下がることである。第二は分極方向を電界方向に揃えることによって誘電率の増加、自発分極の増加を図ることができることである。

ジャパン・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス32巻4057ページ(Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32(1993)P. 4057)には、スパッタ法において $\text{MgO}(100)$ もしくは $\text{Pt}(100)/\text{MgO}(100)$ 単結晶基板上では、PZTはエピタキシャル成長し、強く $(001)$ 配向することが述べられている。しかしながら、 $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2$ のように $(111)$ に配向した多結晶状のPt上に成膜すると配向性がそろわないことも述べられており、半導体集積回路の容量電極が多結晶であることを考えると、この方法もまた、解決策とはなり得ない。

第四の問題点は、強誘電体膜における反転疲労の問題である。これは、強誘電体膜に正弦波もしくは矩形波状の電圧をかけて、自発分極の反転を繰り返すと、反転、非反転間の電荷量が減少するという現象である。この現象は、強誘電体容量の書き込み可能回数を決定し、強誘電体を用いた不揮発性メモリーを製造した場合の寿命を決める重要な問題である。しかしながら、ジャパン・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス68巻1431ページ(Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 68(1996)P. 1431)に示されているように、電極にPtを用いた場合 $10^6$ 回程程度の反転で疲労が起こることが知られている。ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー(DRAM)のようなメインメモリーには $10^{11}$ 回以上の書き込み寿命が必要とされ、強誘電体を用いた不揮発性メモリーはそれに達していないという問題があった。

第五の問題点は、多結晶PZTの粒径を制御できないという点である。高集積化



が進んで行くと、容量部分の面積も減少し、それにもなって、セラミック絶縁膜の粒径を最適化することも重要である。従来例において、それぞれの成膜方法によって粒径の変化はあるものの、同一成膜方法での有効な粒径制御の方法は報告されていない。

第六の問題点は、成膜中の塵の吸着の問題である。従来の成膜方法であるゾルゲル法、スパッタ法、CVD法はいずれも、成膜にもなって、装置内壁部、もしくはウエハーを保持するサセプター部等に、原料もしくは生成物が付着し、これが剥がれてウエハー表面に付着し、その後のデバイス形成を阻害するという問題が発生する。

例えば、ゾルゲル法では、スピンのコーティング時に、原料溶液が装置内壁に飛散し、それが乾燥した膜の破片がウエハー表面に付着する。また、スパッタ法では、スパッタされたターゲットの材料が、装置内壁に付着して、これが剥離、飛散し、ウエハー表面を汚染する。

CVD法では、特に壁の温度を上げることによって中に置かれたウエハーを加熱するファーネスタイプのもものでは、加熱された壁において有機金属材料ガスが分解して、分解物が飛散しウエハー表面を汚染する。

以上のように、プラグ上への金属酸化物誘電体の薄膜容量の形成や多層メタル配線構造上への金属酸化物誘電体膜薄膜容量形成については解決すべき問題点が多く、従来のDRAMやフラッシュメモリーのように、セル面積を容易に縮小できないため、集積度は低いままにとどまっていた。

#### 発明の開示

本発明は、上記のような従来の金属酸化物誘電体膜の容量絶縁膜形成方法における問題点に鑑みてなされたものであり、配向性、結晶性ともに優れた金属酸化物を、プラグ上に低温で形成することを可能にする金属酸化物誘電体膜の気相成長方法を提供することを目的とし、さらに、この気相成長方法を用いて微細化され、高集積化され、多層メタル化された半導体装置を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、上記金属酸化物誘電体膜の気相成長に用いられる気相成長

装置に関し、成膜中の塵の発生抑えることにより、塵吸着の少ない金属酸化物誘電体膜を形成し得る気相成長装置を提供することを目的とする。

本発明は、基板上への有機金属材料ガスを用いた金属酸化物誘電体膜の気相成長方法であって、真空容器内に配した基板を、成膜時の基板温度が450℃以下の条件で加熱しながら、有機金属材料ガスと酸化ガスを別の導入口から真空容器内に導入し、真空容器内の全圧が $1 \times 10^{-2}$  Torr以下で成膜することを特徴とする金属酸化物誘電体膜の気相成長方法に関する。

前記真空容器内の全圧については、実質的な成膜速度を得るためには、 $1 \times 10^{-4}$  Torr以上で成膜すること好ましい。

さらに本発明は、基板上への有機金属材料ガスを用いた金属酸化物誘電体膜の気相成長方法であって、真空容器内に配した基板を、成膜時の基板温度が450℃以下の条件で加熱しながら、有機金属材料ガスと酸化ガスを別の導入口から真空容器内に導入し、前記有機金属材料ガスおよび／または前記酸化ガスのガス供給条件を制御し、前記金属酸化物誘電体膜が所定の組成及び結晶構造になるような自己制御性をもったガス供給条件にて、かつ真空容器内の全圧が $1 \times 10^{-2}$  Torr以下で成膜することを特徴とする金属酸化物誘電体膜の気相成長方法に関し、さらにこの気相成長方法においては、キャリアガスを使用せずに、前記有機金属材料ガス及び酸化ガスの流量を直接制御し、前記真空容器内に導入することが好ましい。

さらに上記気相成長方においては、前記酸化ガスが、二酸化窒素ガスを含むことを特徴とする。また、前記金属酸化物誘電体膜が、PZT膜またはBST膜であることを特徴とする。また、基板として、少なくともPt、Ir、Ru、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、TiN、WNのいずれかの金属または金属酸化物を含む容量電極が形成されている基板を用いる。また、基板として、Al配線が形成されている基板を用いる。

また、前記真空容器の内壁の温度が、有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもつ温度以上で、かつ有機金属材料ガスが分解する温度以下であることを特徴とする。

さらに本発明は、半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記

MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程と、この金属プラグを有する第一層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、この容量下部電極層全面に有機金属材料ガス及び酸化ガス用いて全圧が $1 \times 10^{-4}$  Torr以上 $1 \times 10^{-2}$  Torr以下の圧力で、かつ前記半導体基板温度を、 $450^{\circ}\text{C}$ 以下保ち、金属酸化物誘電体膜を成膜する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、前記下部電極層、前記金属酸化物誘電体膜及び前記容量上部電極層を、パターンニングし、三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法に関する。

さらに本発明は、半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程と、この金属プラグを有する第一層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、前記容量下部電極層をパターンニングし、金属プラグ上に容量下部電極を形成する工程と、このパターンニングした容量下部電極と第一層間絶縁膜上全面に、有機金属材料ガス及び酸化ガス用いて全圧が $1 \times 10^{-4}$  Torr以上 $1 \times 10^{-2}$  Torr以下の圧力で、かつ前記半導体基板温度を、 $450^{\circ}\text{C}$ 以下に保ち、金属酸化物誘電体膜を形成する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、この容量上部電極層をパターンニングし、容量下部電極、金属酸化物誘電体膜及び容量上部電極の三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法に関する。

さらに本発明は、半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程と、この第一層間絶縁膜上に金属プラグと電氣的に導通するアルミ配線を形成する工程と、このアルミ配線上に第二層間絶縁膜を形成する工程と、この第二層間絶縁膜に前記アルミ配線に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程と、この金属プラグを含む第二層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、この容量下部電極層全面に有機金属材料ガス及び酸化ガス用いて全圧が $1 \times 10^{-4}$  Torr以上 $1 \times 10^{-2}$  Torr以下の圧

力で、かつ前記半導体基板温度を、450℃以下に保ち、金属酸化物誘電体膜を形成する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、前記容量下部電極層、前記金属酸化物誘電体膜及び前記容量上部電極層をパターンニングし、三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法に関する。

上記のアルミ配線は、多層化されていても良い。

さらに本発明は、導電性材料上への有機金属材料ガスを用いた $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の気相成長方法であって、第一の成膜条件で、金属酸化物誘電体の原料となる有機金属材料ガスのすべてを用いて、前記導電性材料上にペロブスカイト型結晶構造の初期核形成を行い、第二の成膜条件で、この初期核上にさらにペロブスカイト型結晶構造の膜成長を行う金属酸化物誘電体膜の気相成長方法に関する。

さらに本発明は、導電性材料上への有機金属材料ガスを用いた $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の気相成長方法であって、第一の成膜条件で、金属酸化物誘電体の原料となる有機金属材料ガスのすべてを用いて、前記導電性材料上にペロブスカイト型結晶構造の初期層形成を行い、第二の成膜条件で、この初期層上にさらにペロブスカイト型結晶構造の膜成長を行う金属酸化物誘電体膜の気相成長方法に関する。

さらに本発明は、導電性材料上への有機金属材料ガスを用いた $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の気相成長方法であって、第一の成膜条件で、金属酸化物誘電体の原料となる有機金属材料ガスの一部のみを用いて、前記導電性材料上にペロブスカイト型結晶構造の初期核形成を行い、第二の成膜条件で、この初期核上にさらにペロブスカイト型結晶構造の膜成長を行う金属酸化物誘電体膜の気相成長方法に関する。

第一の成膜条件と第二の成膜条件における原料ガスの供給量については、第二の成膜条件を自己制御性の良い原料ガス供給条件で成膜し、第一の成膜条件で、 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造中のA元素の原料を第二の成膜条件のときよりも多量に原料供給することが好ましい。

また、 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造中のB元素として、ZrとTiの

両方を含む場合に、第二の成膜条件と比較して第一の成膜条件では、B元素中のZrの供給量を相対的に減らして成膜することが好ましい。

また、本発明の一実施態様として、 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造中のB元素としてZrとその他の元素を含む場合、第一の成膜条件でZrの原料ガスを供給しない条件で成膜することを特徴とする。

また、本発明の一実施態様として、第一の成膜条件での初期核形成時間を制御することにより、結晶粒径を制御しながら成膜することを特徴とする。

また、本発明においては、成膜時の有機金属材料ガスを含む原料ガスの全圧を $1 \times 10^{-2}$  Torr以下の圧力に保ち、成膜温度が $450^\circ\text{C}$ 以下の条件で成膜することが好ましい。この全圧の下限については特に規定しないが、実用上の成膜速度を得るためには、 $1 \times 10^{-4}$  Torr以上であることが好ましい。

また、本発明においては、成膜温度は、 $450^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。

さらに、本発明の一実施態様においては、金属酸化物誘電体膜が、PZT膜またはBST膜であることを特徴とする。

さらに、本発明の一実施態様としては、導電性材料が、少なくともPt、Ir、Ru、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、TiN、WNいずれかの金属または金属酸化物を含む容量電極であることを特徴とする。

さらに本発明は、半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電気的な導通をとる工程と、この金属プラグを有する第一層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、この容量下部電極層全面に有機金属材料ガスをを用いて、第一の成膜条件で、ペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の初期核または初期層を形成し、第二の成膜条件で、この初期核または初期層上に、さらにペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜を成膜する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、前記下部電極層、前記金属酸化物誘電体膜及び前記容量上部電極層を、パターニングし、三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法に関する。

さらに本発明は、半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程と、この金属プラグを有する第一層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、前記容量下部電極層をパターンニングし、金属プラグ上に容量下部電極を形成する工程と、このパターンニングした容量下部電極と第一層間絶縁膜上全面に、有機金属材料ガスを用いて、第一の成膜条件で、ペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の初期核または初期層を形成し、第二の成膜条件で、この初期核または初期層上に、さらにペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜を成膜する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、この容量上部電極層をパターンニングし、容量下部電極、金属酸化物誘電体膜及び容量上部電極の三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法に関する。

さらに本発明は、半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程と、この第一層間絶縁膜上に金属プラグと電氣的に導通するアルミ配線を形成する工程と、このアルミ配線上に第二層間絶縁膜を形成する工程と、この第二層間絶縁膜に前記アルミ配線に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程と、この金属プラグを含む第二層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、この容量下部電極層全面に有機金属材料ガスを用いて、第一の成膜条件で、ペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の初期核または初期層を形成し、第二の成膜条件で、この初期核または初期層上に、さらにペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜を成膜する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、前記容量下部電極層、前記金属酸化物誘電体膜及び前記容量上部電極層をパターンニングし、三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法に関する。

上記のアルミ配線は、多層化されていても良い。

さらに本発明は、有機金属材料ガスと酸化ガスとを原料ガスとして用いて真空容器の中で接触させて、基板上に金属酸化物誘電体を気相成長させる際に用いられる気相成長装置において、前記原料ガスに接し、かつ原料ガスの分解温度以上となる装置部品の少なくとも原料ガスに接する面を、成長させる金属酸化物誘電体材料と同一または異なる金属酸化物誘電体材料(以下、高温部被覆誘電体材料という。)で形成したことを特徴とする金属酸化物誘電体材料の気相成長装置に関する。

原料ガスの分解温度以上となる部分に原料ガスが接触すると、原料ガスの分解物が堆積するが、原料ガスと接触する部分が高温部被覆誘電体材料で形成されていると、堆積された分解物が剥がれることがないので、パーティクルの発生を抑えることができる。従って、原料ガスと接触する部分だけが高温部被覆誘電体材料で被覆されていても、その部品全体が高温部被覆誘電体材料で形成されていてもどちらでもよい。

高温部被覆誘電体材料は、成長させる金属誘電体材料と同一の材料であっても異なってもよい。本発明の気相成長装置は、金属酸化物誘電体膜を基板上に成長させるのに適したものであり、成長させる金属酸化物誘電体としては特に強誘電体材料および高誘電体材料が好ましいことから、高温部被覆誘電体材料としても強誘電体材料および高誘電体材料が用いられる。

前記の原料ガスに接しかつ原料ガスの分解温度以上となる装置部品は、気相成長装置に配されるそのような部品であればどのような部分であってもよいが、代表的な部分であって最も効果が大きい部品として、ウェハーを支持するためのサセプターを挙げることができる。

また、本発明では、前記気相成長装置は、真空容器の壁を加熱する壁加熱手段を有し、有機金属材料ガスが十分な蒸気圧を持つ温度以上でかつ有機金属材料ガスの分解温度以下の温度に設定されることが好ましい。

また本発明は、有機金属材料ガスと酸化ガスとを原料ガスとして用いて真空容器の中で接触させて、基板上に金属酸化物誘電体を気相成長させる際に用いられる気相成長装置において、前記原料ガスに接し、かつ原料ガスの分解温度以下と

なる装置部品の少なくとも原料ガスに接する面を、酸化アルミニウムで形成したことを特徴とする金属酸化物誘電体材料の気相成長装置に関する。酸化アルミニウムで形成した面には原料の有機金属材料が付着し難いので、パーティクルの発生を抑えることができる。

このような酸化アルミニウムで被覆または形成する部分は、前記の原料ガスに接しかつ原料ガスの分解温度以下となる装置部品であればどのような部分であってもよいが、代表的な部分であって最も効果が大きい部品として、気相成長を行う真空容器の内壁を挙げることができる。

さらに本発明は、有機金属材料ガスと酸化ガスとを原料ガスとして用いて真空容器の中で接触させて、基板上に金属酸化物誘電体を気相成長させる際に用いられる気相成長装置において、前記真空容器と基板を出し入れする交換室との間に、基板を出し入れする際に開放し得るバルブと、このバルブの真空容器側にこのバルブに原料ガスが付着するのを防止する可動遮蔽板とを備えたことを特徴とする気相成長装置に関する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明で用いる薄膜気相成長装置の真空容器の断面を示す概略図である。

図2は、従来例であるキャリアガスを用いた場合の反応ガス供給方法を示す概略図である。

図3は、Pt上にゾルゲル法を用いてPZT膜を成膜したときの膜厚と自発分極 $2P_r$ との関係を示すグラフである。

図4は、電極上へのペロブスカイト型結晶構造の金属酸化物誘電体膜を成長させるときの薄膜成長様式の模式図である。

図5は、Pb原料流量を変化させたときの膜中の(Ti+Zr)/Pb組成比の変化を示すグラフである。

図6は、本発明で用いる薄膜気相成長装置を示す概略図である。

図7は、本発明で用いる薄膜気相成長装置の原料供給系を示す概略図である。

図8は、成膜条件(第一の成膜条件と第二の成膜条件で成膜条件)を一定とし、



成膜温度を変化させたときのX線回折スペクトルである。

図9は、成膜温度を変化させたときの、X線回折スペクトルより求めた、PZT多結晶中の、基板に対して垂直方向の結晶軸が(100)である結晶粒の比率の変化を示すグラフである。

図10は、各有機金属材料ガスの分圧比を変えずに、全圧を変えたときの、X線回折スペクトルにあらわれたPZT(100)ピークの高さの変化を示すグラフである。

図11は、基板温度を400℃とし、各有機金属材料ガス流量及び排気速度は変えずに、真空容器内にアルゴンを導入して、アルゴンの導入量を変化させたときの、X線回折スペクトルにあらわれたPZT(100)ピークの高さの変化を示すグラフである。

図12は、本発明の気相成長方法を用いてPZTを成膜したときの自発分極の膜厚依存性を示すグラフである。

図13は、基板温度400℃、同一条件でPZTを成膜した場合のX線回折スペクトルにおいて酸化剤として、 $O_2$ と $NO_2$ の比較を示すグラフである。

図14は、Pb、Zr、Ti有機金属材料ガスの流量を一定にして、 $NO_2$ の流量を変化させたときのZr/Pb、Ti/Pbの組成比の変化を示すグラフである。

図15は、成膜時の圧力と、成膜速度との関係を示す。

図16は、各有機金属材料ガスの分圧比を変えずに、全圧を変えたときの6インチウエハーにおける膜厚の面内分布を示すグラフである。

図17は、真空容器内壁温度を変化させたときの膜厚の面内分布変化を示すグラフである。

図18は、Ti原料流量を変化させたときの膜中のTi/Zr組成比の変化を示すグラフである。

図19は、Ti原料流量を変化させたときのPZTのX線回折スペクトルの変化を示すグラフである。

図20は、Ti原料流量を変化させたときのPZTのヒステリシス特性の変化を示すグラフである。

図21は、高さ500nm、幅500nmの段差を有する電極上に全圧を変えてPZTを成膜したときの上面の膜厚と側面の膜厚の比の変化を示すグラフである。

図22は、各有機金属材料ガスの分圧比を変えずに全圧を変えたときの、連続して1000枚成膜したときの6インチウエハー内におけるパーティクル総数を示すグラフである。

図23は、真空容器内壁の温度を変化させたときの、連続して1000枚成膜したときの6インチウエハー内におけるパーティクル総数を示すグラフである。

図24は、一種類の成膜条件でPZTの成膜を行った場合のX線回折スペクトルである。

図25は、最適化した第一の成膜条件と最適化した第二の成膜条件を用いてPZTの成膜を行った場合のX線回折スペクトルである。

図26は、第一の成膜条件とい第二の成膜条件で成膜条件を一定とし、成膜温度のみを変化させたときのTi/Pb、Zr/Pb組成比を示すグラフである。

図27は、本発明の気相成長方法を用いてPZTを成膜したときの自発分極の反転回数依存性を示すグラフである。

図28は、第一の成膜条件における初期核形成時間とPZTの粒径との関係を示すグラフである。

図29は、本発明の一実施形態であるメモリーセルの製造工程を示す模式図である。本図では、特に容量上部電極層、容量下部電極層及び金属酸化物誘電体膜の三層を同時に分離を行った製造工程を示す。

図30は、本発明の一実施形態であるメモリーセルの製造工程を示す模式図である。本図では、特に容量上部電極層と容量下部電極層の分離を別の工程で行い、金属酸化物誘電体膜を層状にメモリーセルの中に残す場合の製造工程を示す。

図31は、本発明の一実施形態であるメモリーセルの製造工程を示す模式図である。本図では、特に半導体装置が、アルミ多層配線を持つ構造を持つメモリーセルの前半の工程を示す図である。

図32は、本発明の一実施形態であるメモリーセルの製造工程を示す模式図である。本図では、特に半導体装置が、アルミ多層配線を持つ構造を持つメモリーセルの後半の工程を示す図である。

図33は、本発明の気相成長装置の真空容器の一例の断面を示す概略図である。

図34は、本発明に用いられる2重ゲートバルブを示す概略図である。

図35は、石英サセプターと、石英サセプターの表面に100ミクロンのSTOを焼結して形成したサセプターとを用いて、6インチウェハー上にPZTを成膜したときの、連続成膜ウェハー枚数とウェハー内におけるパーティクル総数との関係を示した図である。

図36は、真空容器内壁の材質を酸化アルミニウムとした場合と、ステンレスとした場合について、6インチウェハー上にPZTを成膜したときの、連続成膜ウェハー枚数とウェハー内におけるパーティクル総数との関係を示した図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

発明者は、容量電極上への有機金属材料ガスを用いて金属酸化物誘電体膜を形成する際に、成膜時の全圧を $1 \times 10^{-2}$  Torr以下にすることにより、低温での成膜が可能であること、さらに高度に配向した膜の成膜が可能であることを見出した。

すなわち上記圧力範囲では、 $450^{\circ}\text{C}$ 以下であっても、ほぼ100%のPZTが、PZT(100)の方位に配向していることを見出した。この温度は、従来方法の成膜温度と比べて、 $150^{\circ}\text{C}$ 程度以上の低い成膜温度である。したがって、例えば、コンタクトプラグ中に形成されたWやTiN等の酸化や、基板上に形成されたAl配線の融解をおこすことなく膜形成することが可能である。したがって、本発明の気相成長方法によれば、TiN、W層やAl配線の形成された半導体基板上にも配向性の揃った金属酸化物誘電体膜を形成することが可能となる。

温度を高温に上げなくても配向の揃った結晶が生成する理由として、本発明者は、以下のように推定している。本発明者は、配向性の揃った結晶が生成するかどうかは、有機金属材料ガスと酸化ガスとの分子の衝突頻度に依存すると考える。すなわち、真空容器内の全圧が $1 \times 10^{-2}$  Torr以上になると、有機金属材料ガスの分子と酸化ガスの分子が、基板に到達する前に多数回の衝突を繰り返してしまい、組成の制御されていない微結晶が生成してしまい、この微結晶が結晶構造を崩す原因となり、 $1 \times 10^{-2}$  Torr以下の圧力範囲であれば、この微結晶の生成を実質的に抑えることができ、低温でも結晶構造は揃いやすいと考えている。

しかしながら、実用的な成膜速度を得るためには、 $1 \times 10^{-4}$  Torrより高い圧力

で成膜することが好ましく、さらには、 $1 \times 10^{-3}$  Torrから $1 \times 10^{-2}$  Torrの圧力範囲で成膜することが最も好ましい。

ここで、有機金属材料ガスとは、所望の強誘電体膜または、高誘電体膜を容量電極上に形成する際に必要な有機金属の原料ガスであり、例えばPZT膜であれば、鉛ビスジピバロイルメタナート( $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ )、テトラターシャリーブトキシジルコン( $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ )、テトライソプロポキシチタン( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ )等のガスが一例として挙げられる。例えば、BST膜であれば、バリウムビスジピバロイルメタナート( $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ )、ストロンチウムビスジピバロイルメタナート( $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ )、テトライソプロポキシチタン( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ )等のガスが挙げられる。

さらに、発明者は、真空容器内のガスの全圧が低くなればなるほど、面内の膜厚分布が均一になることを見出した。特に全圧を $1 \times 10^{-2}$  Torr以下にすることにより、6インチウエハーでは、面内均一性(最大膜厚と最低膜厚の差)が、約5%と高度に制御できることを見出した。

また、発明者は、段差被覆性と真空容器内のガスの全圧との関係についても検討を行った。試験的に高さ500nm、幅500nmの溝を有する基板に成膜し、溝の上面膜厚と側面膜厚との比をとり、段差がある状態での膜厚均一性(段差被覆性)について検討を行った結果、全圧が $1 \times 10^{-2}$  Torr以下であれば、膜厚比が、0.75を超え、非常に高い段差被覆性があることを確認した。

酸化ガスは、有機金属材料ガスが十分酸化された状態で容量膜上に堆積していくために必須の成分である。この酸化ガスの種類は、個々の有機金属材料ガスが、容量電極表面で還元され、合金化するといった不具合を防ぐように原料ガスにあわせて適宜選択できる。例えば $\text{O}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、オゾン、酸素ラジカル、酸素イオンといったガスが挙げられるが、酸化力が強いほうが好ましく、例えば、 $\text{NO}_2$ が好ましい。

尚、酸素ラジカルおよび酸素イオンは、例えば成膜室にECR等のプラズマ源を設け酸素をプラズマ中で解離させることによって得ることができる。従って、本発明の気相成長方法を行う装置は、このような酸素ラジカルおよび／または酸素イオンの発生装置を備えていてもよい。

このように酸化ガスは、有機金属材料ガスに対して酸化力があるため、それぞ

れのガスを定量的に真空容器に導入するためには、それぞれが接触しないように別々に導入することが必要である。

有機金属材料ガス、酸化ガスのそれぞれ、またはそれらガス両方のガス供給条件を制御し、金属酸化物誘電体膜が所定の組成及び結晶構造になるような自己制御性をもったガス供給条件にて成膜することが可能である。

有機金属材料ガス、及び酸化ガスのそれぞれの原料の流量比については、結晶構造が自発的にペロブスカイト型結晶構造をとるような自己制御性をもった流量比があり、その範囲で流量制御を行うことが可能である。また酸化ガスの流量についても、流量が少ないと有機金属材料ガスに対する酸化力が不十分で、金属そのものが析出することもあり、有機金属材料ガス同様、配向の揃ったペロブスカイト型結晶構造をとる流量範囲で制御しながら成膜することが好ましい。

有機金属材料ガスの真空容器への導入方法については、キャリアガスを用いずに、直接に流量を制御し導入することが好ましい。すなわち、結晶成長に無関係なガスを導入することにより、成膜中の全圧が上昇し、配向の揃ったペロブスカイト型結晶構造ができにくくなり、成膜した金属酸化物誘電体膜が十分な強誘電体特性、高誘電体特性を発現しない。キャリアガスを用いずに直接に流量を制御する方法としてマスフローコントローラによる流量の制御が挙げられる。

真空容器については、その内壁が、有機金属材料ガスが、十分な蒸気圧をもつ温度以上で、分解する温度以下に制御されていることが好ましい。この理由は、真空容器の内壁に有機金属材料ガス及びその分解物が、付着を起こさないためで、膜厚の面内均一性及びパーティクルの抑制に効果がある。

さらに、電極上に形成する金属酸化物誘電体膜が、 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト結晶構造である場合に、従来のような導電性材料上に同一の条件で成膜を行う成長方法に対して、電極上にペロブスカイト型結晶構造の初期核形成もしくは初期層形成を行う第一の成膜条件と、その後、形成された初期核上にペロブスカイト型結晶構造の膜成長を行う第二の成膜条件とで成膜条件を変え、それぞれ最適な条件を選んで成膜することの特徴とする。このような条件下で成膜することにより、配向性、結晶性、反転疲労ともに優れた薄膜を形成することが可能となる。

一般にペロブスカイト型結晶構造は、 $ABO_3$ で表されA元素はAサイトに入り、B元素はBサイトに入る。ここで、前記一般式中のA元素およびB元素としては複数の金属元素を含む場合もある。このようなペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜を導電性材料上に気相成長を行う場合、金属酸化物誘電体膜を構成する元素の原料ガス種を全部用いて、第一の成膜条件で成膜する場合は、第一の成膜条件で初期核または膜厚方向に数分子程度結晶化した初期層のいずれかのペロブスカイト型結晶を形成した後に、自己制御性をもった原料ガス供給条件である第二の成膜条件で、さらに該初期核または該初期層の上に結晶を成長させることによって、導電性材料との界面より、配向性の揃ったペロブスカイト型結晶構造の成膜が可能となる。

ここで自己制御性のある成膜条件とは、組成が自発的に化学量論比に合い、配向の揃ったペロブスカイト型結晶構造が発生する原料ガス供給条件がある。例えば、PZTを成膜する場合の自己制御性をもった成膜条件について図5を用いて説明する。この図には、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMを一定にして、Pb原料流量を変化させたときの膜中の(Ti+Zr)/Pb組成比の変化が示されている。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$  Torrとした。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウエハー上に、スパッタ法によりPt膜を200nm形成したものをを用いた。成膜時間は600秒間とし、この時の成長膜厚は約100nmであった。組成比は蛍光X線による組成分析より求めた。組成比はPb流量が0.15SCCMのときに化学量論比に達するが、その後、Pb流量を0.25SCCMまで増加させても化学量論比を保っており、配向性の揃ったペロブスカイト構造の結晶ができていることがわかる。このように一定の成膜条件内でA、BサイトすなわちPbとZr、Tiの組成を化学量論比に合わせる自己制御的な成膜が可能であることがわかる。これは、次のような原理に基づく、Pb有機金属材料ガスは、PZT表面で分解し、酸化されてPbOとなる。PZT上のPbOの付着係数は低く、Pb有機金属材料ガスをPZT表面に流すだけでは成膜は起こらない。ここに、Ti及びZrを供給すると、表面上のPbOは気相中に脱離する前に表面上でTiもしくはZrと結合し、表面上に固定され

る。従って、ある程度過剰にPb原料を送ってもTi、Zrと結合できないPbは気相中に脱離するので、化学量論比が一致する自己制御領域があるのである。

PtやIrといった電極上にPZT、BST等のペロブスカイト金属酸化物誘電体薄膜を成膜する上で最も重要であるのは、PtやIrといった結晶構造が異なる基板上にペロブスカイトの結晶核を発生させることである。電極上へのペロブスカイト金属酸化物誘電体薄膜は、はじめに電極上で原料ガスの分解が起こり、構成元素の前駆体が吸着し、これが合体して結晶核を形成し、この結晶核が成長し、合体層状化するという成長様式を取る。特に、結晶核が成長する時、構成元素の前駆体の電極表面上での濃度は、下地電極上での原料の分解効率及び付着係数、さらには、電極中へのこれらの拡散によって決まり、この表面濃度を成膜しようとしている物質の化学量論比に合わせなければ、ペロブスカイトの結晶核発生を起こすことができない。下地電極上での原料ガスの分解効率、及び付着係数はPZT結晶状とは異なり、たとえ、厚膜形成後の膜の組成を化学量論比に合わせるように成膜条件を決定したとしても、結晶成長で最も重要である下地電極上での結晶発生時に化学量論比が合わないために結晶化しないのである。

さらに本発明者は、Aサイトに入るA元素は、電極を構成する導電性材料と合金化しやすく、電極中に拡散しやすいことを見出した。したがって、拡散により界面付近でA元素が欠乏する減少を防ぐために、第一の成膜条件については、A元素を多めに供給する必要があるのである。このときのA元素の増加量は、自己制御性のあるガス供給条件で成膜する第二の成膜条件を基準として、第一の成膜条件では、B元素に対するA元素の供給量を、10倍程度までは、増加させることができる。このとき、A元素またはB元素がいくつかの元素で構成される多元系の場合は、それらの供給量の総和により決められる。例えば、PZTを成膜する場合、本発明者は、図4に示すように電極上でPZTの核発生を起こすときの第一成膜条件を、その後PZT結晶核上にPZTを自己制御的に成膜するときの第二の成膜条件よりも、Pb原料の供給量が多くなるように最適化することによって、構成元素の前駆体701の表面の濃度を成膜しようとしている物質の化学量論比に合わせ、電極上で結晶核702を発生させ、この結晶核上に良好な結晶を成長する。

すなわち、構成元素の中でA元素であるPbが最も下地電極と反応しやすく電極

から喪失しやすい。Pbと下地電極との反応は、成膜温度、及び電極材料で決まり、成膜温度を高くするほど、電極との反応が大きくなるために、PZTの核発生を起こすときの成膜条件におけるPbの供給量を多くする必要がある。また、Ptは、IrやRuと比較して、Pbとの反応性が大きいために、おり多くのPb原料を供給する必要がある。BSTの場合もPbほど顕著ではないが、同様に、Ba原料を多く供給する必要がある。

本発明者は、特にB元素として、ZrとTiと両方の元素を用いる場合、Zr原料をTi原料に比べて少なくする方が結晶性のよいPZT結晶核を形成できることを見出した。これは、電極上におけるZr原料の分解効率がTi原料に比べて大きいからである。

以上は、 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト金属酸化物材料の場合の説明であるが、その他の構造を有する材料においても、同様の方法を適用することは可能である。すなわち、電極材料との合金化、あるいは拡散を最も起こしやすい元素を成長初期の多く供給することは、全ての複合金属酸化物の成膜に対して有効である。

さらに本発明者は $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造初期核発生を行うとき、特にA元素またはB元素の原料ガスの一部を用いて初期核形成を行って、さらに第二の成膜条件でその初期核上に成膜することができる。これは、初期核形成時には、より単純な組成を持つ物質の方が、ペロブスカイトの核発生を起こすための成膜条件を制御しやすいからである。

本発明者は、PZTを成膜する場合、PTO、BSTの場合は、BTOもしくはSTOのように単純な組成を持つ2元系の物質の方が、ペロブスカイトの核発生を起こすための成膜条件を制御しやすいことを見出した。これは、組成比の制御が特に2元だけで済むためである。しかし、このような核形成を行う上で重要な点は、図4に示すように、形成された核が、連続膜になる前にPZTまたはBSTの自己制御領域における第二の成膜条件に変えて成膜を行うことである。この理由は、連続膜になってしまうと、組成の異なる、誘電率の異なる絶縁膜が電極との界面に形成され膜中での電界の偏り、誘電率の低下を招くためである。電極上で一旦ペロブスカイト型の結晶核702ができてしまえば、構成元素の前駆体701は、自己制御的に



この結晶核を中心に、結晶成長するために、結晶核上にPZTを自己制御的に成膜するときの第二の成膜条件を変えることによって良好な結晶を得ることができる。また、本発明者は、第一の成膜条件での初期核形成時間を制御することにより、初期核上に成長する金属酸化物膜の結晶粒径(グレインサイズ)を制御できることを見い出したが、このような結晶粒径の制御を行うためには、第一の成膜条件で初期核形成まででとどめておく必要がある。

ここで用いる有機金属材料ガスは、強誘電体または高誘電体特性を有するABO<sub>3</sub>で表されるペロブスカイト型結晶構造を形成する際に必要な有機金属の原料ガスであり、前述のPZT膜、BST膜を形成するガスが挙げられる。また、有機金属材料ガスが、導電性材料上で合金化しないように表面上で十分酸化させ、酸素欠損を起こさせないために、有機金属材料ガスの他に、酸化ガスを使用することが好ましく、酸化ガスとして、二酸化窒素、オゾン、酸素、酸素イオン、酸素ラジカルを用いることができ、特に酸化力の強い二酸化窒素が好ましい。

さらに既に述べたように、本気相成長方法においても、成膜時の全圧を $1 \times 10^{-2}$  Torr以下にすることにより、低温での成膜が可能であり、さらに高度に配向した膜の成膜が可能である。

すなわち上記圧力範囲では、450°C以下であっても、ほぼ100%のPZTが、PZT(100)の方位に配向していることを見い出した。この温度は、従来方法の成膜温度と比べて、150°C程度以上の低い成膜温度である。

本発明で用いる導電性材料としては、容量電極として用いられるPt、Ir、Ru、TiN、WN等の金属、IrO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>等の金属酸化物が挙げられる。この導電性材料のPtの場合に、Ptの下地が、Tiの上にTiN積層したPt/TiN/Ti構造の場合、TiNがTiの拡散を抑えるバリアとして働く。さらに、この構造このTiNが高度に(111)に配向した結晶構造をとるため、Ptも(111)に配向するが、従来の成膜方法とは異なり、本発明の気相成長方法を用いた場合、金属酸化物誘電体膜も配向しやすく、さらに結晶性も良いといった利点がある。コンタクトプラグ内にはWも通常用いられており、さきの構造のさらに下層にW層を設けたPt/TiN/Ti/W構造も本発明の導電性材料として好適に用いることができる。

以下、図を示しながら本発明にかかる実施形態について詳述する。

本発明で用いる薄膜気相成長装置の一例について概略図を図6に示す。本装置は交換室101、真空容器102、原料供給系103よりなり、交換室には複数枚の8インチウエハーが収納できる。真空容器と交換室の間には2重のゲートバルブ104を設け、ゲートバルブ間はポンプによって排気されている。また、真空容器と交換室間のウエハー移動のためにウエハー搬送機構105が設けられている。このような構成を取ることで、真空容器を大気に曝すことなくウエハーの交換、移動が可能である。また、ゲートバルブを2重に入れることによりバルブシール面への原料の付着を抑え、ウエハー交換のために交換室を大気リークした際の真空容器への大気の漏れ込みを抑えるという効果が得られる。交換室は真空容器とは独立のターボポンプ106によって $10^{-7}$  Torrまで排気される。

図1には真空容器の断面の一部を示す概略図が示されている。真空容器406はアルミニウムによって形成され416に示したヒータによって所定の温度に加熱できるようになっている。真空容器406の材質は熱伝導率の良いものが好ましく、例えば、アルミニウム、ステンレス等を使用できる。なかでも特に熱伝導率の良いアルミニウムが好ましく、アルミニウムを用いることによって、真空容器内壁を均一に加熱することができるという効果が得られる。

石英製のサセプター403上にデバイスが形成される面を上向きにしてウエハー417が形成面を上にして設置される。石英製サセプター403には、直径5mmの穴401が3点開いており、これを通して、石英製ピン402が上下しウエハーを搬送機からサセプター403に乗せ替える。ウエハーが石英製サセプター上にのった後は、これらのピン用の穴はウエハー自身によって塞がれる。石英製サセプターはアルミ製真空容器壁から突きだしている突起の上に端が重なるように置かれており、石英製サセプター上にウエハーが設置された状態で、ウエハー下部のヒータ室405と上部の成長ガスの導入される真空容器406は分離される。

真空容器406の内壁は、前記ヒータ416(壁加熱手段)により、有機金属材料ガスが十分な蒸気圧を持つ温度以上でかつ有機金属材料ガスの分解温度以下の温度に設定することが好ましい。すなわち、有機金属材料ガスは数種の原料を含むため、有機金属材料ガスの一部または全部が液化または固化したり、また有機金属材料ガスが分解することにより、ウエハーに作用する有機金属材料ガスの組成比の

バランスが崩れるため、有機金属材料ガスが内壁上で凝縮しない十分な脱離速度を持つ温度以上で、かつ分解する温度以下に制御することが好ましい。これにより、壁に有機金属材料や分解物が付着し難いので、付着物が剥がれて生じるパーティクルの発生を防止できる。

本発明では、真空容器内壁が酸化アルミニウムで覆われていると、パーティクルの発生数を更に減少させることができるので好ましい。酸化アルミニウムの厚さとしては、ピンホールがない程度に十分厚い必要があり、例えば $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上である。但し、あまり厚すぎてもそれ以上パーティクル発生を低減する効果はないので、 $10\mu\text{m}$ の厚さがあれば十分であるが、それ以上厚くても構わない。酸化アルミニウムは、剥がれ落ちないように表面に強固に形成されている必要があり、特に焼結により形成されていることが好ましい。尚、酸化アルミニウムの厚さとしては、アルミニウム金属表面が自然酸化されてできる程度の厚さでは不十分である。

本発明においては、このように真空容器内壁を直接酸化アルミニウムで被覆するようにしてもよいが、図33に示すように、表面に酸化アルミナを形成したライナー420を真空容器内壁面に配置するようにしてもよい。ライナーにすると交換が容易になるので、ライナー上にパーティクルの発生源となる付着物が生じたときに交換することで、パーティクルの発生をさらに抑えることができる。

この場合、真空排気口や配管等の導入口を除き、真空容器内壁のすべてにライナーを配置してもよいし、また特に付着の多い部分のみにライナーを設け、ライナーを配置していない部分の壁表面を酸化アルミニウムで被覆するようにしてもよい。真空容器内壁に酸化アルミニウムを形成しておき、さらにその表面に、表面に酸化アルミナを形成したライナーを配置するようにしてもよい。尚、「真空容器内壁にライナーを配置する」とは、ライナーを真空容器内壁に対してある程度密着して配置すればよく、必ずしも完全に密着させて内壁面を覆わなければならないものではない。

ライナーの材質は、例えば石英、アルミニウム等で形成することができる。尚、図33において、ライナー以外の構造は、図1と同じであるので説明を省略した。

真空容器406とヒータ室405は別のターボモレキュラーポンプ407、408によって排気されており、このような構造をとることにより、ヒータ室への有機金属材料ガス及び酸化ガスの回り込みを抑えることができ、特に酸化ガスを用いた本成長方法では、ウェハーを加熱するためにヒータ室内に設けられている加熱機構409の酸化を抑制でき、加熱機構409の寿命を著しく延ばすことができるという効果が得られる。また、加熱機構面に原料ガスが付着することによるショート、基板温度の不均一化等も防ぐことができるという効果が得られる。成膜中のヒータ室の圧力は、真空容器が $1 \times 10^{-3}$  Torrであるとき $1 \times 10^{-6}$  Torrであり約3桁の差圧を得ることができた。

また、ウェハーを加熱するためにヒータの温度を上げると石英製サセプター温度も上がり、有機金属材料ガスが付着するが、石英表面にSTO(チタン酸ストロンチウム： $\text{SrTiO}_3$ )等の金属酸化物(高温部被覆誘電体材料)をコーティングすると、有機金属材料ガス付着物のはがれを抑えることができ、その結果パーティクル等の汚染を防ぐことができるという効果が得られる。本発明で用いられる高温部被覆誘電体材料としては、STOの他、PTO(チタン酸鉛： $\text{PbTiO}_3$ )、BTO(チタン酸バリウム： $\text{BaTiO}_3$ )、PLZT( $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ )、PNbZT( $(\text{Pb}, \text{Nb})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ )、SBT( $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ )、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 等が好ましい。

成長させる金属誘電体と高温部被覆誘電体材料が異なる場合は、結晶系が同じか類似する材料を選ぶことが好ましく、ペロブスカイト系材料を成長させるときは高温部被覆誘電体材料としても、ペロブスカイト系材料を用いることが好ましく、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ のような層状構造の金属誘電体を成長させるときは、高温部被覆誘電体材料として層状構造をとる材料を用いることが好ましい。

ここで用いられる高温部被覆誘電体材料としては、前述のような材料が用いられるが、さらにサセプターの材料に対して強固に付着するものであつて、しかも成長させようとする金属酸化物誘電体材料に類似する結晶系を有して、焼結によって被覆できるものが好ましい。例えば、STOは焼結によって石英としっかり付着し、しかもSTOと成長させるPZTは同一の結晶系をもつセラミックであるので極めて剥がれにくいためにパーティクルの発生が少ない。

この実施形態では、サセプターの材料として石英を用いて説明しているが、本

発明では、石英の他に、SiC、Si、BN等を用いて、その表面にSTO、BTO、PTO、PZT、BST等の高温部被覆誘電体材料を焼結して形成してもよい。

基板としてシリコンウェハーを用いる場合には、サセプター材料としてSiを用いると、ウェハー内の温度の均一性がとり易いので好ましい。例えば、シリコン板の表面に熱酸化等により酸化シリコン膜を形成してから、さらに表面にSTOを焼結することで高温部被覆誘電体材料で被覆されたシリコン製のサセプターを得ることができる。

本発明では、このようにサセプターの表面が高温部被覆誘電体材料で覆われていればよいが、もちろんサセプター全体がこれらの材料で形成されていても同様に効果がある。

真空容器の排気口にはメイン排気ライン410とサブ排気ライン411の2つを設け、メイン排気ラインはメインゲートバルブ412を介してターボポンプ407につながっている。サブ排気ライン411はバルブ413を介し、その後、水冷トラップ414を通してターボポンプ407につながっている。成膜中はメインゲートバルブ412を閉じ、バルブ413を開けて、サブ排気ライン411を通して排気する。このような構成をとることによって、ターボポンプ407中での有機金属材料ガスの固化、液化を妨げ、ターボポンプ407の寿命を延ばすことができるという効果が得られる。また、サブ排気ライン411と、水冷トラップ414の間にコンダクタンスを調節できるバルブ415を導入し、このコンダクタンスを調節することによって、真空容器内の原料ガスの全圧を変化させても良い。原料ガスを流さないときは、メインゲートバルブ412も開けることによって排気速度を高め、より高真空を維持できるという効果が得られる。また、これを使って、真空容器内の有機金属材料ガス分圧を急激に下げることができるという効果も得られる。メインゲートバルブ412、バルブ413はアルミ真空容器406内に埋め込んであり、均一に加熱できるようになっている。

本装置においては、排気用のポンプには、ターボモレキュラーポンプを用いたが、メカニカルブースターポンプ、ドライポンプ、ロータリーポンプ等でも良く、真空容器内圧が $1 \times 10^{-2}$  Torr以下になるように、ポンプの排気能力及びバルブ、水冷トラップのコンダクタンスを設計することが必要である。

図7には原料供給系の一部の概略図を示す。有機金属材料ガスは室温では固体または液体であり、シリンダー501内に保存される。シリンダー501上にはバルブ502があり、バルブ502と供給系間のフランジ503より切り離し原料を交換することができる。有機金属材料ガスは極めて酸化しやすく、大気に触れさせないことが望ましい。大気に触れると、有機金属材料ガスは酸化し、金属酸化物を生じ、配管の詰まり、マスフローコントローラ504の詰まりの原因となる。なお、シリンダー501も加熱手段513により加熱できるようになっており、シリンダー内に収納されている有機金属材料の蒸気圧が、マスフローコントローラが作動するのに十分な蒸気圧となる程度まで加熱される。

有機金属材料ガスは、常温常圧で液体状のものと固体状のものがあり、液体原料はそのままシリンダー内に入れるが、固体原料は、直径1mm程度のアルミナの表面に担持した物を用いることが好ましい。このような原料を用いると、加熱時に安定的にガスを発生させることができるという効果が得られる。また、ガスの純度も高い。シリンダーの加熱温度は、マスフローコントローラが稼動するのに十分な蒸気圧が得られるような温度以上の温度に設定する。

シリンダー501からの配管はストップバルブ505を介してマスフローコントローラ504につながり、その後二股に分岐し、それぞれストップバルブ506、507を介して真空容器508及び水冷トラップ509を介してポンプ511につながっている。これらの配管、マスフローコントローラ504、バルブ502、505、506、507等の原料供給系の有機金属材料ガスが接触する部分には、加熱手段513が設けられ、前述の真空容器の内壁同様、有機金属材料ガスが液化または固化する温度以上でかつ有機金属材料ガスの分解温度以下の温度に設定できる。

また、シリンダー501も加熱手段513により加熱できるようになっており、シリンダー内に収納されている有機金属材料の蒸気圧が、マスフローコントローラが作動するのに十分な蒸気圧となる程度まで加熱される。

本発明で用いる装置においては、マスフローコントローラにより原料ガスの流量を調節するが、キャリアガスを使用しないで直接原料ガスの流量を制御することが好ましいためであり、マスフローコントローラによる流量制御には限定されない。

成膜時は、まず、バルブ502、505、506を開け、シリンダー501内の有機金属材料ガスの自圧によってマスフローコントローラ504を駆動し、ポンプ512にガスを排気して、この間にマスフローコントローラ504のガス流量の安定化を図る。次に、バルブ506を閉じ、バルブ507を開けることによって正確に流量をコントロールされた有機金属材料ガスを真空容器内に供給することができる。

本発明の気相成長装置では、有機金属材料ガスごとに、図4に示したような供給系を1系列ずつ備えることが好ましい。さらに酸化ガスには別途独立した配管を用いることが好ましい。

本実施形態においては、それぞれの有機金属材料ガス及び酸化ガスは、独立した原料供給配管418(図1)で真空容器に導入され、真空容器内ではじめて混合される。すなわち、酸化ガスと有機金属材料ガスが、真空容器に導入される前に接触しない構造となっている。この理由は、有機金属材料ガスと酸化ガスが接触した場合、有機金属材料ガスが酸化し、金属酸化物を生じ、配管の詰まり、マスフローコントローラの詰まりの原因となったり、また、この金属酸化物が真空容器内に送られ、パーティクルが発生したり、低温で結晶性の良い薄膜成膜が阻害されるためである。

真空容器内の有機金属材料ガスの分圧はそれぞれガスの供給量と基板上、サセプター上で消費される量、排気量、真空容器壁への付着量によって決まる。ここで、真空容器壁の温度を有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもち、しかも分解しない温度に保てば原料ガスの真空容器内壁への付着による減少を無視することができ、さらに基板、サセプター上で消費される原料ガス量は供給量に比べて約1/1000と少ないため、真空容器内の圧力はガスの供給量と排気量によって決まることとなる。真空容器には圧力をモニターするために真空計510が設けられている。なお、上述の有機金属材料ガスが接触する部品は、少なくとも有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもつ温度以上の耐熱性を有する部品であることが必要である。

以上に記載した装置構成をとることにより、成膜に必要な有機金属材料ガス及び酸化ガスのみを真空容器内に導入することが可能になり、本発明の成膜条件を実現できる。すなわち、酸化ガスと有機金属材料ガスを別の導入口から真空容器

内に導入し、成長中、真空容器内圧が $1 \times 10^{-2}$  Torr以下となるような圧力に設定することが可能である。真空容器内の圧力は、サブ排気ライン411の排気量とマスフローコントローラの流量を調節することによって変化させ、所望の値に合わせれば良い。また、ヒータ416の温度を所定の温度に調節することにより、真空容器内壁の温度を有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもつ温度以上であり分解する温度以下である温度に設定することが可能である。装置例では、真空容器の材料として熱伝導の良いアルミニウムを使用した。が、使用する有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもつ温度が $200^{\circ}\text{C}$ を上回るときにはステンレス材料を用いることもできる。

さらに、マスフローコントローラを原料ガス等の自圧によって駆動し、有機金属材料ガス及び酸化ガスを真空容器内に導入しているため、従来例のように、キャリアガスを用いなくても原料の輸送が可能となる。

容量電極上への有機金属材料ガスを用いた気相成長方法において、酸化ガスとして二酸化窒素を用いることが可能である。酸化ガスの配管に二酸化窒素を流せば良い。

成膜中の真空容器の全圧については、サブ排気ライン411(図1)の排気量とマスフローコントローラ504(図5)の流量を調節することにより、 $1 \times 10^{-2}$  Torr以下にすることが可能である。

次に図34を用いて、本発明の気相成長装置に用いられる2重のゲートバルブ104(図6)の好ましい態様について、さらに詳細に説明する。この図に示すように、2重のゲートバルブは真空容器側フランジ301と交換室側フランジ302によりそれぞれ真空容器と交換室に接続されている。真空容器側では、「閉」状態では、真空容器側バルブ303と真空容器側シール面305が接することにより、真空容器側導路307が閉じられる。このシール部では、Oリングが用いられておらず、金属面同士で接するようになっている。また、「開」状態にするには、バルブ駆動部311により真空容器側バルブ303を、例えばこの図の紙面に垂直方向に動かすことで、真空容器側導路307を開放する。

交換室側では、「閉」状態では、交換室側バルブ304と交換室側シール面306がシール用Oリング309を介して接することにより交換室側導路308が閉じられる。



また、「開」状態は、バルブ駆動部311により交換室側バルブ304を動かすことで、交換室側導路308を開放する。

また、2重ゲートバルブ内は排気ポート310から排気され真空に保たれる。交換室と真空容器の間で基板の出し入れがされるときは、交換室側バルブと真空容器側バルブの両方が開かれ、真空容器中で成膜中のときは交換室側バルブと真空容器側バルブの両方とも閉じられる。このような2重ゲートバルブ構造を採ることにより次のような利点がある。まず、ゲートバルブが2重になっていることにより、ウェハー交換のために交換室を大気リークした際に真空容器への大気の漏れ込みをより抑えることが可能である。そして、交換室側のバルブシール面へは、原料の付着がないので高真空を保つことが容易になる。

さらに、真空容器側では、「閉」状態のときに金属同士が接することから、高温にしても劣化する部分がないため、真空容器の温度を自由に設定し得る。もし、Oリングを使用したとすると、通常のOリングの素材では例えば180℃程度に加熱したときに劣化して、これがパーティクル発生源になる問題がある。一方、交換室側バルブは、温度の高い真空容器から離れているので、Oリングを用いても劣化することがないのでパーティクルが発生することが無く、また真空度もOリングにより十分に保つことができる。

以上の例では通常のゲートバルブである交換室側バルブと、Oリングをはずしたゲートバルブである真空容器側バルブとの2重のゲートバルブを用いる例を説明したが、真空容器側バルブは、交換室側バルブを原料ガスから遮蔽し得るものであれば、これに限られるものではない。即ち、原料ガスがゲートバルブに直接付着しないように、真空容器側からの原料ガスの流れを遮蔽できるような可動遮蔽板が設置されていればよく、この可動遮蔽板は完全な密閉性が無くとも実用的には十分である。また、原料ガスの付着を防止するために、可動遮蔽板は有機金属材料ガスが十分な蒸気圧を持つ温度以上でかつ有機金属材料ガスの分解温度以下の温度に設定されることが好ましい。

例えば、PZT膜の成膜を例にとって本発明の成膜方法の実施形態について説明する。

PZTを成膜するときの代表的な原料、原料温度、マスフローコントローラ温度

はPb原料として鉛ビスジピバロイルメタナート( $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ )、原料温度177°C、マスフローコントローラ温度200°C、Zr原料としてテトラターシャリーブトキシジルコン( $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ )、原料温度70°C、マスフローコントローラ温度110°C、Ti原料としてテトライソプロポキシチタン( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ )、原料温度75°C、マスフローコントローラ温度145°Cであり、 $\text{NO}_2$ のマスフロー温度は145°C、真空容器の内壁温度は180°Cである。

図8には、成膜条件を一定とし、成膜温度を変化させたときのPZTのX線回折スペクトルが示されている。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウエハー上に、スパッタ法によりPt膜を200nm形成したものをを用いた。成膜条件は、はじめに $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量0.2SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量0.05SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量0.25SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、 $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 流量0.25SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 流量0.225SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 流量0.2SCCM、 $\text{NO}_2$ 流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜した。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$  Torrとした。

図8から分かるように、基板温度400°Cでペロブスカイト結晶型のPZTに起因するX線回折ピークが観察される。図6には示していないが、基板温度350°Cでは、PZTに起因するピークは全く認めらず、膜がアモルファス状態であることが確認された。本発明では、360°C以上で成膜することが好ましく、例えば、380°Cでは配向性の充分揃った結晶構造のPZT膜が得られた。本図においては、400°Cと500°Cと600°Cの3種類の成膜温度を用いた場合の、X線回折スペクトルの比較を行った。本図に示したように、500°C以上の高温領域では、(100)、(101)の2種類のピークが見えるが、400°C程度の低温成膜では(100)ピーク一種類しか見えず、低温で成膜すると、極めて結晶方位のそろった、配向性が高いペロブスカイト型結晶構造の成膜が得られるという効果があることがわかる。400°Cより低い温度で成膜する場合も、ペロブスカイト型結晶構造を形成できる温度であれば、X線回折スペクトルのパターンも、400°Cのものと同一で、(100)ピーク一種類しか見えず、極めて結晶方位のそろった、配向性が高いペロブスカイト型結晶構造の成膜が得られていることを見いだした。

図9には、成膜温度を変化させたときの、X線回折スペクトルより求めた、PZT

多結晶中の、基板に対して垂直方向の結晶軸が(100)である結晶粒の比率の変化を示したものである。図7より、成膜温度を450°C以下にすることによって、すべての結晶粒が(100)方位を向いた、配向性の高い膜が得られるという効果があることがわかる。450°C以上では(101)もしくは(111)方位の結晶粒が生成し、配向性が低下していくことがわかる。

ここに示したような結晶化温度には、顕著な全圧依存性がある。図10には基板温度を400°Cとし、先に述べたようにサブ排気ラインに付いているコンダクタンスバルブ415を調節して、各有機金属材料ガスの分圧比を変えずに、全圧を変えたときの、X線回折スペクトルにあらわれたPZT(100)ピークの高さの変化を示している。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウエハー上に、スパッタ法によりPt膜を200nm形成したものをもちいた。成膜条件は、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で成長膜厚が100nmになるまで成膜させた。この時の成長膜厚は100nmであった。全圧が10<sup>-2</sup>Torrより高い圧力ではPZT(100)ピーク高さが急激に減少していくことがわかる。これは、全圧が10<sup>-2</sup>Torrより高い圧力になると所望の配向性のそろったPZT(100)のペロブスカイト構造から、結晶構造がくずれていくことを示している。この全圧が10<sup>-2</sup>Torrより高い圧力領域では、X線回折スペクトルにおいても、PbO、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>に起因するピークが多く見られるようになる。

このように成膜時の真空容器内の圧力が減圧になるほど結晶性が良好となる理由は、以下のような原理に基づく。全圧が上がると、成長室に供給された有機金属材料ガス分子は基板に到達する前に、二酸化窒素のような酸化ガスと多数回の衝突を起こし、反応分解して、気相中でPbO、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>といった金属酸化物を形成するようになる。さらに、これらの、金属酸化物がさらに衝突を繰り返して、基板に到達する前にこれらの混合物の微結晶を生じる。これらの微結晶では、組成も成膜温度も制御されておらず、ペロブスカイト結晶型とはならない。これらの微結晶が基板上に付着すると、これらの微結晶を結晶核としてペロブスカイト結晶型とは異なる結晶型の結晶成長が始まる。従って、成膜後の結晶性は悪化

する。これを組み替えてペロブスカイト系の金属酸化物誘電体膜にするためには、650℃以上の温度が必要である。成膜時の真空容器内の圧力を減圧にするほど、上記の反応が起こりにくくなるために、結晶性が良好となる。しかし、混合物の微結晶を生じるためには複数回の衝突が必要であり、上述の実験によれば、 $10^{-2}$  Torr以下の圧力で成膜すれば、酸化ガスと有機金属材料ガスの反応が起こらず、ガスの分解は基板表面上のみで起きて、その結果として、低温において結晶性の良い膜が得られる。

図11には基板温度を400℃とし、各有機金属材料ガス流量及び排気速度は変えずに、真空容器内にアルゴンを導入して、アルゴンの導入量を変化させたときの、X線回折スペクトルにあらわれたPZT(100)ピークの高さの変化を示している。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウエハー上に、スパッタ法によりPt膜を200nm形成したものをを用いた。成膜条件は、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜した。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$  Torrとした。この時の成長膜厚は100 nmであった。アルゴンの導入量が多い場合にはPZT(100)ピークは低い、アルゴンの導入量が減少すると増加することがわかる。これは、窒素やヘリウムのような、成長に関わらないキャリアガスとして使用されるガスを導入した場合にも同様に起こり、このようなキャリアガスを同時に導入しないことによって、低温で良好な結晶が得られるという効果があることがわかる。

本発明の方法は、薄膜化時の特性劣化改善にも顕著な効果を及ぼす。これは以下の原理による。ゾルゲル法等従来の方法では、600℃以上の高温で加熱することによって結晶化する。この時、金属酸化物誘電体膜中の金属が電極金属と合金化し、電極金属中に拡散する。例えば、PZTの場合は、Pbが、電極側に拡散していくため、界面付近では、Pbが欠乏した鉛空孔ができてしまう。この一部の金属が減少した部分を遷移層と呼ぶ。この遷移層は、約1000Å以下の薄膜で、さらにこの遷移層を含めその上厚さ方向数1000Å以下程度の領域で組成が化学量論比からずれており配向性が悪いため、電気特性が悪い。薄膜化した場合、膜全体に占

める遷移層の割合が増えるために、特性が劣化する。しかし、本発明の方法によれば、450°C以下で成膜を行うために、遷移層がほとんどできず、薄膜化時の特性劣化が少ない。

図12には本発明の方法を用いてPZTを成膜したときの自発分極の膜厚依存性が示されている。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウェハー上に、スパッタ法によりPt膜を200nm形成したものをもちいた。成膜条件は、基板温度を400°Cとし、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜した。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$  Torrとした。この時の成長膜厚は100nmであった。図3に示すゾルゲル法で成膜した誘電体膜の自発分極の結果と比較して、薄い膜まで自発分極値が減少していないことが分かる。同様な改善効果は、BSTなどの高誘電率膜の比誘電率の低下改善においても顕著な効果があることを確かめた。

酸化ガスとして二酸化窒素を用いることによって、成膜中の酸化剤の酸化力を向上し、膜の特性をさらに改善することもできる。図13は、基板温度400°C、同一条件でPZTを成膜した場合のX線回折スペクトルにおいて酸化剤として、O<sub>2</sub>とNO<sub>2</sub>を比較したものである。O<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>の流量は全圧が $5 \times 10^{-3}$  Torr以下になるようにして決め、同一流量とした。図13から分かるように、両者ともPZTの結晶はできているものの、O<sub>2</sub>を用いた場合にはPZT(100)ピーク値が低く結晶性が悪い。また、O<sub>2</sub>を用いた場合には、Ptの低角側にPtとPbの合金であるPbPt<sub>2</sub>によるピークが現れており、Pbが十分に酸化されておらず、金属Pbが析出し、Ptと合金化しているものと考えられる。このサンプルの組成を蛍光X線分析によって調べた結果、Ptと合金化を起こしたためにPbが不足しており、また、酸素量も低くなっていることがわかった。装置外部においたオゾン発生気から酸化剤としてオゾンを供給した場合、さらには成膜室にECR等のプラズマ源を設け、酸素をプラズマ中で乖離させ、酸化剤として酸素ラジカルもしくは酸素イオンを供給した場合にも同様に、酸素分子を供給した場合に比べ酸化力が向上して、Ptとの合金化反応が抑制され、また膜中の酸素欠損も抑えることがわかった。

図14には、Pb、Zr、Ti有機金属材料ガスの流量を一定にして、NO<sub>2</sub>の流量を変化させたときのZr/Pb、Ti/Pbの組成比の変化を示されている。すなわち、成膜条件として、基板温度を400℃とし、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>は図14の流量条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>は図12の流量条件で600秒間成膜した。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$  Torrとした。NO<sub>2</sub> 2SCCM以上では、組成は化学量論比に合っており、配向性の揃ったペロブスカイト構造の結晶ができていることがわかる。NO<sub>2</sub> 流量が1.5SCCMになると、Ti/Pb、Zr/Pbが増加し、結晶構造が若干くずれていることがわかる。これは、NO<sub>2</sub> 流量が1.5SCCM以下になるとPbに対する酸化力が十分ではなくなり、金属Pbが析出し、Ptと合金化することによって、膜中から無くなったためである。この時の真空容器内の圧力は $1 \times 10^{-4}$  Torrである。酸化ガスを酸化力が十分な流量の範囲で成膜することが好ましい。

以上述べたように、NO<sub>2</sub>はPbに対する酸化力が強く、O<sub>2</sub>に比べて、供給量を少なくできるので、圧力の低い領域における成膜では極めて効果的である。

図15は、成膜速度と全圧との関係を示す図である。図1のサブ排気ライン411に付いているコンダクタンスバルブ415を調節して、各原料ガスの分圧比を変えずに、全圧を変えたときのPZTの成膜速度が示されている。希薄雰囲気になればなるほど、基板表面へ原料供給量が減少していくため、成膜速度が低下していくことがわかる。この図からわかるように、 $1 \times 10^{-4}$  Torr以上であれば、実用的な成膜速度が得られることがわかる。

本発明の方法は、膜厚の面内均一性にも良好な結果を与える。図16にはサブ排気ラインに付いているコンダクタンスバルブを調節して、各有機金属材料ガスの分圧比を変えずに、全圧を変えたときの6インチウエハーにおける膜厚の面内分布が示されている。圧力が低くなるに従って、膜厚の面内分布が改善され、 $1 \times 10^{-3}$  Torr以下ではその効果が大きいことがわかる。また、膜厚の面内均一性には、真空容器内壁の温度も大きな影響を及ぼす。

図17には真空容器内壁温度を変化させたときの膜厚の面内分布変化が示されている。真空容器内壁温度を上げると、膜厚の面内分布が改善される効果があるこ

とがわかる。真空容器内壁温度を175℃以上に上げると、有機金属材料ガスの内壁への付着が抑えられるために、真空容器内の有機金属材料ガスの分布が均一となり、膜厚の面内分布が改善される。

次に、本成膜における組成の制御方法について述べる。既に図5を用いて説明したように、A、Bサイト(PZTにおいては、Pbと、Zr、Tiとの組成)の組成を化学量論比に合わせる自己制御的な成膜方法を行う。

しかし、例えばPZTの成膜においては、Pb原料流量が大きくなり、PbOの表面密度が上がって、表面上でPbOどうしが反応するようになると、PbOの結晶を生じ、PbO上におけるPbOの付着が大きいために急激にPb組成の増加が起こる。このような自己制御性を発現するためには、 $10^{-2}$ Torr以下の圧力で成膜が行われ、ガスの分解が表面上で起こすことが必要となる。全圧を $10^{-2}$ Torrを超えると、気相中で反応が起こり、微結晶を生じ、PbOの再蒸発が起こりにくくなるために組成の自己制御は生じにくい。

本発明の方法では、膜中のTi/Zr比は、TiとZrの有機金属材料ガスの流量比によって制御できる。図18には、はじめにPb(DPM)：流量0.2SCCM、Zr(OtBu)：流量0.05SCCM、Ti(OiPr)：流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>：流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)：流量0.25SCCM、Zr(OtBu)：流量0.225SCCM、NO<sub>2</sub>：流量3.0SCCMの条件を一定にしてTi原料流量を変化させたときの膜中のTi/Zr組成比の変化が示されている。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$ Torrとした。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウエハー上に、スパッタ法によりPb膜を200nm形成したものをを用いた。成膜時間は600秒間とし、この時の成長膜厚は約100nmであった。組成比は蛍光X線による組成分析より求めた。Ti原料流量が増加するに従って、膜中のTi/Pb比は増加し、Zr/Pb比は減少する。(Ti+Zr)/Pb比は一定に保たれ、A/Bサイト比は化学量論比を満たしており、配向性の揃ったペロブスカイト構造の結晶ができていることがわかる。従って、膜中のTi/Zr比は、Ti原料及びZr原料の流量比を変化させることによって制御できるという効果があることがわかる。図19には、はじめにPb(DPM)：流量0.2SCCM、Zr(OtBu)：流量0.05SCCM、Ti(OiPr)：流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>：流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)：流量0.25SCCM、Zr(OtBu)：流量0.225SCCM、NO<sub>2</sub>：流量3.0SCCMの条件を一定

にしてTi原料流量を変化させたときの、PZTのX線回折スペクトルの変化が示されている。Ti流量が増えるに従って、PZTの(100)軸長と(001)軸長の違いが大きくなるので、X線回折スペクトルにおける(100)、(001)および(200)、(002)ピークが分離していくのが確認できる。この結果もまた、膜中のTi/Zr比が、Ti原料及びZr原料の流量比を変化させることによって制御できることを示している。

図20には同一条件で成膜したPZTのヒステリシス特性が示されている。Tiが少ないときには、自発分極値は小さいが、Tiが増えるに従って、ヒステリシス曲線は立ち上がり、自発分極が増えていることが分かる。一般的にPZT膜中のTi量が增加すると、自発分極は増加するので、この結果もまた、膜中のTi/Zr比が、Ti原料及びZr原料の流量比を変化させることによって制御できることを示している。また、本発明においては、Ti原料及びZr原料の流量比を変化させることによって、ヒステリシス曲線の形及び自発分極量を制御できるという、顕著な効果があることがわかる。

本発明の方法は、段差被覆性も改善する。これは、低圧力領域ではガスの対流層が少ないために、原料が段差の底まで供給されるからである。

図21には高さ500nm、幅500nmの段差を有する電極上にサブ排気ラインに付いているコンダクタンスバルブを調節して、各有機金属材料ガスの分圧比を変えずに、全圧を変えてPZTを成膜したときの上面の膜厚と側面の膜厚の比が示されている。図21から分かるように、全圧が $10^{-2}$ Torr以下になると段差被覆性が改善される効果のあることがわかる。

本発明の方法は、パーティクルの減少にも効果がある。図22には、基板温度を400℃とし、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜したとき、先に述べたようにサブ排気ラインに付いているコンダクタンスバルブを調節して、各有機金属材料ガスの分圧比を変えずに全圧を変えたときの、連続して1000枚成膜した場合の6インチウエハー内におけるパーティクル数が示されている。全圧が $1 \times 10^{-2}$ Torrより低くなると、パーティクル数が急激に減少する効果があることがわかる。これは、全圧が $1 \times 10^{-2}$ Torrを越えると



、先に述べたように気相中で微結晶核が形成され、真空容器内壁、サセプター等に堆積し、これがパーティクルの原因となるためである。

本発明の方法では、真空容器内壁の温度を有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもつ温度以上であり分解する温度以下である温度に設定することによって、パーティクルの数を更に減少させることもできる。図23には基板温度を400℃とし、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜したとき、真空容器内壁の温度を変化させたときの、連続して1000枚成膜した場合の6インチウエハー内におけるパーティクル数が示されている。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$  Torrとした。真空容器内壁の温度を上げるに従って、パーティクル数は減少する傾向が認められた。特に150℃以上で、パーティクル数が急激に少なくなり、175℃以上、さらに180℃以上に設定することが好ましいことが分かった。このような傾向があるのは、真空容器内壁温度を下げると、有機金属材料ガスが真空容器内に付着し、これが剥がれるためである。ただし、真空容器内壁の温度は、有機金属材料ガスが分解する温度以下にとどめるべきであり、これ以上の温度に上げると、真空容器内壁に有機金属材料ガスの分解によって生じた反応生成物が付着し、これが剥がれ、パーティクルは増加する。なお、サセプターは、表面にSTOを形成した石英を用い、真空容器の内壁は酸化アルミニウムで覆ったものを用いた。

次に、電極上に形成する金属酸化物誘電体膜が、ABO<sub>3</sub>で表されるペロブスカイト結晶構造である場合に、従来のような導電性材料上に同一の条件で成膜を行う成長方法に対して、電極上にペロブスカイト型結晶構造の初期核形成もしくは初期層形成を行う第一の成膜条件と、その後に、形成された初期核上にペロブスカイト型結晶構造の膜成長を行う第二の成膜条件とで成膜条件を変え、それぞれ最適な条件を選んで成膜する。

図24には、成膜温度500℃で、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜し、PZTを100nm成膜したときのX線回折スペクトルであり、図25には成膜温度500℃で、はじめに

Pb(DPM)<sub>2</sub> 流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub> 流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub> 流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub> 流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)<sub>2</sub> 流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub> 流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub> 流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub> 流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜し、PZTを100nm成膜したときのX線回折スペクトルが示されている。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウエハー上に、スパッタ法によりPt膜を200nm形成したものをもちいた。図24、図25を比較すると、図24にはPtのピークのみが見られ、PZTの結晶化は起こっていないが、図25ではPZTの(100)、(200)ピークが確認され、このように2段階で流量を変化させて成膜することによって、結晶性の良いペロブスカイト膜が形成できるという効果があることを示している。

表1は、基板温度400°CにおいてPt、Ir、Ru、IrO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>上にPb(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>を成膜する場合の最適なPb、Zr、Ti原料流量を初期核形成時と膜形成時に分けてまとめたものである。Ir、Ru、IrO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>に比べて、Pt上へ成膜する場合に、初期核形成時のPb流量が多いのは、Ptの場合にはPbのPt中への拡散係数が大きく、この拡散によって表面上のPb濃度が下がるためである。Ir、Ru中へのPbの拡散は少ない。ペロブスカイトの核発生が起こり、電極表面がPZTに覆われた後の最適成膜条件はすべて同じである。表2はPt、Ir、Ru、IrO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>上にPb(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>を成膜する場合に初めにPTOによって核形成を行い、その後PZTを成膜したときの最適なPb、Zr、Ti原料流量を初期核形成時と膜形成時に分けてまとめたものである。この場合にも、Ir、Ru、IrO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>上へ成膜する場合には、初期核形成時のPb流量が少ない。この理由も、PtではPbの拡散が多いからである。また、Pt/Tiの積層構造の場合は加熱時Pt表面にTiが拡散して現れるため表面上のTi濃度が増し、核形成を行うためには、Tiの供給量をPtの下にTiが無い場合に比べて下げる必要がある。Pt/TiN/Tiの構造にすれば、TiNによってTiの拡散が抑えられ、また、TiN上のPtの結晶性は高度に(111)に配向した構造をもつためにPZTの結晶性、配向性を向上でき、また、初期核発生の制御が容易である。Pt/SiO<sub>2</sub>構造上にも、同様に成膜できる。

【表1】

導電性材料	第一の成膜条件(SCCM)				第二の成膜条件(SCCM)			
	Pb原料 ガス流量	Zr原料 ガス流量	Ti原料 ガス流量	NO <sub>2</sub> ガス 流量	Pb原料 ガス流量	Zr原料 ガス流量	Ti原料 ガス流量	NO <sub>2</sub> ガス 流量
Pt	0.25	0.1	0.15	3.0	0.2	0.225	0.25	3.0
Ir	0.2	0.15	0.15	3.0	0.2	0.225	0.25	3.0
Ru	0.2	0.15	0.15	3.0	0.2	0.225	0.25	3.0
IrO <sub>2</sub>	0.25	0.1	0.15	3.0	0.2	0.225	0.25	3.0
RuO <sub>2</sub>	0.25	0.1	0.15	3.0	0.2	0.225	0.25	3.0

【表2】

導電性材料	第一の成膜条件(SCCM)				第二の成膜条件(SCCM)			
	Pb原料 ガス流量	Zr原料 ガス流量	Ti原料 ガス流量	NO <sub>2</sub> ガス 流量	Pb原料 ガス流量	Zr原料 ガス流量	Ti原料 ガス流量	NO <sub>2</sub> ガス 流量
Pt	0.25	0	0.25	3.0	0.2	0.225	0.25	3.0
Ir	0.2	0	0.25	3.0	0.2	0.225	0.25	3.0
Ru	0.2	0	0.25	3.0	0.2	0.225	0.25	3.0
IrO <sub>2</sub>	0.25	0	0.25	3.0	0.2	0.225	0.25	3.0
RuO <sub>2</sub>	0.25	0	0.25	3.0	0.2	0.225	0.25	3.0

以上示したように、同一温度の成長では電極の違いによって、初期ペロブスカイト核形成時の流量を制御することが必要があるが、電極表面上のガス分解効率、付着係数、拡散係数、さらにPZT上のガス分解効率、付着係数、拡散係数は成膜温度によっても変化する。図26には、Pt/SiO<sub>2</sub>上にPZTを100nm成膜したとき、はじめにPb(DPM)：流量0.2SCCM、Zr(OtBu)：流量0.05SCCM、Ti(OiPr)：流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>：流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)：流量0.25SCCM、Zr(OtBu)：流量0.225SCCM、Ti(OiPr)：流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>：流量3.0SCCMの条件で100秒成膜するという成膜条件を一定とし、成膜温度を変化させたときのTi/Pb、Zr/Pb組成比が示されている。図26から分かるように、基板温度が変化すると組成も変化する。従って、基板温度を変化させた場合にも、最適な初期核発生条件及び成長条件を選択する必要がある。

既に示した図8は、それぞれの段階の流量を最適化して温度を変化させたときのX線回折スペクトルが示したものである。

本発明の方法は、薄膜化時の特性劣化改善にも顕著な効果を及ぼすが、これについては、既に図12および図14に示した通りである。

本発明の方法は、反転疲労の改善にも顕著な効果を及ぼす。これも、薄膜化時の特性劣化改善の場合と同一の原理である。反転疲労は、電極と強誘電体薄膜界

面における、電荷のピン止め効果に起因することが知られており、界面の遷移層を減少し、界面の完全性を高めることによって、改善することができる。図27には本発明の方法をもちいてPZTを成膜したときの自発分極の反転回数依存性が示されている。基板としてはシリコン酸化膜を500nm形成したシリコンウエハー上に、スパッタ法によりPt膜を200nm形成したものをもちいた。成膜条件は、基板温度を400℃とし、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜した。この時の成長膜厚は100nmであった。自発分極は、上部電極として、200nmのPtをスパッタにより形成し、エッチングにより分離した後、上部及び下部電極間をソーヤ・タワー回路によって測定した。図27からわかるように、10<sup>4</sup>回反転させても疲労は観察されず、本発明の方法を用いることによって、反転疲労が改善されるという効果があることがわかる。

本発明の方法は、粒径制御にも応用できる。これは以下のような原理に基づく。初期核発生条件で成膜を行うと図4に示すように電極上に島状のペロブスカイト結晶核を生じる。この結晶核の密度は初期結晶核の成長時間に比例する。次に成膜条件を変化させ、膜形成条件で成膜を行うと結晶核上で優先的に結晶成長が起こるために電極上に生じた核密度と同じ密度を有する多結晶が形成される。すなわち、核形成時間を短くして、電極上の核密度を少なくすると、粒径は大きくなり、核形成時間を長くして、核密度を多くすると、粒径は小さくなる。図28は、基板温度を400℃とし、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で核形成した後、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜したときに初期核形成時間を15秒から100秒に変化させたときの初期核形成時間と粒径との関係を示したものである。図28から分かるように、初期核形成時間を変化させることにより、粒径を30nmから400nmまで変化させることができる。30nm以下の間隔で核成長させることは難しく、また、核の間隔が400nm以上離れると結晶核の間にPb、Ti、Zrを含むアモルファスの形成が始まる。粒径は、小さくしすぎると、電気特性が悪くなるので、素子の寸法に合わせ

て選ぶことが好ましい。

次に本発明の気相成長装置において、サセプターの表面を高温部被覆誘電体材料で被覆する効果を調べた。

図35には、基板温度を400℃とし、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>の流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>の流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>の流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>の流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後に、さらにPb(DPM)<sub>2</sub>の流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>の流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>の流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>の流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜したときの、パーティクル発生の様子を示した。サセプターとしては、石英を用いたものと、サセプター石英表面に100ミクロンのSTOの焼結を行ったものを使用し、連続成膜枚数と6インチウエハー内におけるパーティクル総数との関係を示したものである。このときの真空容器の内壁は酸化アルミニウムで覆い、温度を180℃に保った。

図35からわかるようにサセプター表面が石英の場合、枚数が1000枚を越えたところで急激にパーティクル数が増えている。これは、1000枚を越えたところで、石英上に付着したPZTが剥がれてきたためである。一方、石英上にSTOを焼結したものでは、パーティクルの増加は少ない。これは、STOと石英が焼結によってしっかり付着しており、しかも、STOとPZTは同一の結晶系をもつセラミックであるため、極めて剥がれにくいからである。

次に本発明の気相成長装置において、真空容器内壁への原料ガスの付着の様子を調べた。

アルミニウム、石英、焼結により表面を厚さ10μmの酸化アルミニウムで被覆した石英、ステンレス、銅および銀の各板片を用意し、これらを180℃に保った真空容器内に入れた。各板の温度が180℃になったところで、Pb(DPM)<sub>2</sub>の流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>の流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>の流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>の流量3.0SCCMの条件で原料ガスを120分間真空容器内に供給し続けた。

その結果、銅は、NO<sub>2</sub>により酸化され表面が黒く腐食していた。他の材料は腐食することなかったが、石英、ステンレスおよび銀の表面には、有機金属原料が堆積したものと見られるたくさんの白い粉が付着していた。また、アルミニウムの表面には、石英等の場合ほど多くはなかったが、同様に白い粉が付着しており

、自然酸化でできる程度の酸化アルミニウムの厚さでは不充分であることがわかった。これらに対して、表面に酸化アルミニウムを焼結した石英では、粉の付着は全く観察されなかった。

次に本発明の気相成長装置において、真空容器内壁を実際に酸化アルミニウムで覆ったときのパーティクル発生抑制の効果を調べた。

図36に、基板温度を400℃とし、はじめに $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ の流量0.25SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ の流量0.05SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ の流量0.25SCCM、 $\text{NO}_2$ の流量3.0SCCMの条件で10秒間成膜した後、さらに $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ の流量0.25SCCM、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ の流量0.225SCCM、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ の流量0.2SCCM、 $\text{NO}_2$ の流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜したときのパーティクル発生の様子を示した。真空容器内壁の材質を酸化アルミニウムとした場合とステンレスとした場合について、連続成膜枚数と6インチウエハー内におけるパーティクル総数との関係を比較した。

このときのサセプターは石英上にSTOを焼結したものを用い、また真空容器の内壁温度を180℃に保った。

図36から明らかに、内壁に酸化アルミニウムを用いた場合の方が、成膜枚数が1000枚を越えてもパーティクル発生数が少ない。これは、酸化アルミニウムを用いた方が、原料ガスの壁への付着が少なく、その結果パーティクル発生数が少ないためである。

このような効果は、石英またはアルミニウムの表面を酸化アルミニウムで覆ったライナーを用いて真空容器内壁を覆った場合にも同様に得られた。

以上PZT膜の成膜を例にとりて本発明の実施形態について説明したが、本発明の気相成長方法は、PZT膜の成膜方法のみに限定されず、結晶の配向性によって特性が変化するような金属酸化物誘電体膜の形成に対して有効である。本発明の成膜方法により成膜可能な強高誘電体膜の金属酸化物誘電体として、一般式 $\text{SrBi}_{1-x}\text{Ez}_x\text{O}_9$ （ここでEzはNbまたはTaを表す）、 $\text{EpBi}_2\text{EqO}_9$ （ここでEpはBaまたはPb、EqはNbまたはTaを表す）、 $\text{ExBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ （ここでExはSr、BaまたはPbを表す）、 $\text{Ey}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ （ここでEyはSr、BaまたはPbを表す）、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ で表される金属酸化物が挙げられるが、これらに限定されない。

以上のような強高誘電体金属酸化物膜の具体例として、PTO(チタン酸鉛： $\text{PbTiO}_3$ )、STO(チタン酸ストロンチウム： $\text{SrTiO}_3$ )、BTO(チタン酸バリウム： $\text{BaTiO}_3$ )、PLZT( $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ )、PNbZT( $(\text{Pb}, \text{Nb})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ )、SBT( $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ )、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 等が挙げられる。

上記金属酸化物膜具体例において、特に $\text{ABO}_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造の誘電体膜については、成膜条件を二段階に分けて成膜することができる。

また、本実施形態では、マスフローコントローラによって各原料ガスの流量を制御したが、液体供給型の流量制御装置と気化器を備えた原料供給系を用いた場合、さらに分子量測定装置、原子吸光法等を分圧測定手段とし、成膜室内の圧力を制御する方法においても本発明の方法が有効であることを確認した。

なお、本発明の気相成長装置は、上記のような金属酸化物誘電体を基板上に形成するのであれば、どのような用途にも使用することができる。この基板は通常は半導体基板であり、その上に素子が形成されている場合を含む。本発明の装置は、例えば、強誘電体容量膜および高誘電体容量膜等の容量膜の形成、またはMFS(metal ferroelectrics silicon)およびMOFSMFS(metal oxide ferroelectrics silicon)等として知られている強誘電体膜もしくはシリコン酸化膜と強誘電体膜の2層構造をゲート酸化膜に用いるメモリー等の形成に用いることができる。

特に、容量膜の形成に用いることが最も好ましく、金属酸化物誘電体を気相成長させる容量電極は、特に制限はないが、例えばPt、Ir、Ru、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、TiNおよびWN等を用いることができる。

本発明の実施形態に係るメモリーセルを製造する第1の方法を図29に示す。先ず、ウェット酸化によりシリコン基板に酸化膜を形成した。その後、ボロン、リン等の不純物をイオン注入し、n型及びp型のウェルを形成した。この後、ゲート及び拡散層を以下のように形成した。まず、ゲート酸化膜601をウェット酸化によって形成した後、ゲートとなるポリシリコン602を成膜し、エッチングした。このポリシリコン膜上にシリコン酸化膜を成膜した後、エッチングし、側壁酸化膜603を形成した。次に、ボロン、砒素等の不純物をイオン注入し、n型及びp型の拡散層を形成した。さらに、この上にTi膜を成膜した後、シリコンと反応させ

、未反応のTiをエッチングにより除去することにより、Tiシリサイドをゲート604及び拡散層605に形成した。以上の過程により、図29Aに示すように、分離用酸化膜606によって分離されたn型及びp型のMOS型トランジスタをシリコン基板上に形成した。

次にコンタクト及び下部電極を図29Bに示すように形成した。先ず、第一層間絶縁膜607としてシリコン酸化膜又はボロン等の不純物を含んだシリコン酸化膜(BPSG)を成膜した後、CMP法により平坦化した。次に、コンタクトをエッチングにより開口した後、n型及びp型それぞれの拡散層に対して不純物を注入し、750°Cで10秒の熱処理を行った。この後、バリアメタルとしてTi及びTiNを成膜した。この上にタンゲステンをCVD法により成膜した後、CMPによりタンゲステンのプラグ608を形成した。タンゲステンのプラグは、タンゲステンのCVD後、エッチバックによって形成しても良い。この上に、容量下部電極層として、Ti膜609及びTiN膜610を連続してスパッタし、その上に100nmのPt膜611を形成した。

次に、強誘電体容量を図29Cに示すように形成した。本発明の方法を使用してPZTを100nm形成した。原料には、ビスジピバロイルメタナート鉛(Pb(DPM)<sub>2</sub>)、チタンイソプロポキシド(Ti(OiPr)<sub>4</sub>)、ジルコニウムブトキシド(Zr(OtBu)<sub>4</sub>)を用い、酸化剤としてNO<sub>2</sub>を用いた。成膜条件は、基板温度を400°Cとし、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜し、PZT612の金属氧化物誘電体膜を得た。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、 $5 \times 10^{-3}$  Torrとした。この時の成長膜厚は100nmであった。IrO<sub>2</sub>613及びIr614をスパッタリング法により成膜し、容量上部電極層を形成した後、ドライエッチングによって、容量上部電極層、金属氧化物誘電体膜、容量下部電極層をパターンングにより分離し、PZT容量とした。

この上に容量上部電極を図29Dに示すように形成した。第二層間絶縁膜615としてシリコン酸化膜をプラズマCVD法により形成した後、容量上部コンタクト及びプレート線コンタクトをエッチングにより開口した。第二メタル配線616としてW、Si、TiN、AlCu、TiNをこの順にスパッタして成膜した後、エッチングにより加工



した。この上に、パッシベーション膜617としてシリコン酸化膜及びSiON膜を形成した後、配線パッド部を開口し、電気特性の評価を行った。

図29には、容量下部電極、PZT膜、 $\text{IrO}_2/\text{Ir}$ 容量上部電極を形成してから、ドライエッチング法によって容量を分離する方法について述べたが、図30に示すように、先に、容量下部電極すなわちPt/TiN/Tiをドライエッチングによって分離した後、PZTの成膜を行い、 $\text{IrO}_2/\text{Ir}$ 上部電極を形成して、上部電極を分離しても良い。この方法を用いると、ドライエッチングを行う膜が薄く、より微細なパターンが形成できる。また、PZTの側面がドライエッチング中にプラズマにさらされないので、PZT膜中へ欠陥が導入されることもない。以下に図29及び図30に示す方法で作成した容量の電気特性を示す。

$1\mu\text{m}$ 角のPZT容量を5000個並列接続し、その特性を測定したところ、反転と非反転電荷の差として $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の値が得られ、良好な誘電特性を示した。疲労特性及び保持特性等も良好であった。また、ゲート長 $0.26\mu\text{m}$ のトランジスタにおける特性を評価したところ、p型、n型ともにしきい値 $V_t$ のばらつきはウェハ一全面で10%以下であり、良好であった。さらに、 $0.4\mu\text{m}$ 角の容量下部コンタクトの抵抗を、コンタクト・チェーンにより測定したところ、コンタクト1個当たりの抵抗は $10\Omega\text{cm}$ 以下であり良好であった。

次に、本発明の実施形態に係るメモリーセルを製造する第2の方法を図31に示す。タングステンのプラグの作製までは、メモリーセルの第1の実施形態と同等に作製し、この上に、Ti、TiNを成膜した。スパッタ法によりAlCuを成膜し、ドライエッチング法により第一のアルミ配線618を形成した。以上の過程により、図31Aに示すようにn型及びp型のMOS型トランジスタ上に第一のアルミ配線を形成した。

次にビア及び第二のアルミ配線を図31Bに示すように形成した。まず、第二層間絶縁膜619としてシリコン酸化膜又はボロン等の不純物を含んだシリコン酸化膜(BPSG)を成膜した後、CMP法により平坦化した。次に、ビアホールをエッチングにより開口した後、バリアメタルとしてTi及びTiNを成膜した。この上にタングステンをCVD法により成膜した後、CMPによりタングステンのプラグ620を形成した。タングステンのプラグは、タングステンのCVD後、エッチバックによって

形成しても良い。この上に、Ti及びTiNをスパッタ法により形成し、ドライエッチング法により第二のアルミ配線621を形成し第三層間絶縁膜622としてシリコン酸化膜またはボロン等の不純物を含んだシリコン酸化膜(BPSG)を成膜した後、CMP法により平坦化した。次にビアホールをエッチングにより開口した後、バリアメタルとしてTi及びTiNを成膜した。この上にタングステンをCVD法により成膜した後、CMP法によりタングステンのプラグ623を形成した。タングステンのプラグは、タングステンのCVD後、エッチバックによって形成しても良い。このアルミ配線、層間膜、ビア形成を繰り返すことによって、所望の数の配線層を形成することができる。最後のタングステンプラグ上に、Ti膜624、TiN膜625を連続してスパッタし、その上に100nmのPt膜626を形成し、容量下部電極を形成した。

次に、強誘電体容量を図32Cに示すように形成した。本発明の方法を使用してPZTを100nm形成した。原料には、ビスジピバロイルメタナート鉛(Pb(DPM)<sub>2</sub>)、チタンイソプロポキシド(Ti(OiPr)<sub>4</sub>)、ジルコニウムブトキシド(Zr(OtBu)<sub>4</sub>)を用い、酸化剤としてNO<sub>2</sub>を用いた。成膜条件は、基板温度を400℃とし、はじめにPb(DPM)<sub>2</sub>流量0.2SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.05SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.25SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で40秒間成膜した後、Pb(DPM)<sub>2</sub>流量0.25SCCM、Zr(OtBu)<sub>4</sub>流量0.225SCCM、Ti(OiPr)<sub>4</sub>流量0.2SCCM、NO<sub>2</sub>流量3.0SCCMの条件で600秒間成膜し、PZT627の金属酸化物誘電体膜を得た。この時の成長中の真空容器内のガスの全圧は、5×10<sup>-3</sup>Torrとした。この時の成長膜厚は100nmであった。IrO<sub>2</sub>628及びIr629をスパッタリング法により成膜し、容量上部電極層を形成した後、ドライエッチングによって、容量上部電極層、金属酸化物誘電体膜、容量下部電極層をパターンニングにより分離し、PZT容量とした。

この上に上部電極を図32Dに示すように形成した。第四層間絶縁膜630としてシリコン酸化膜をプラズマCVD法により形成した後、容量上部コンタクト及びプレート線コンタクトをエッチングにより開口した。第三メタル配線631としてWSi、TiN、AlCu、TiNをこの順にスパッタして成膜した後、エッチングにより加工した。この上に、パッシベーション膜632としてシリコン酸化膜及びSiON膜を形成した後、配線パッド部を開口し、電気特性の評価を行った。

下部にアルミ配線がある場合にも、図30に示した場合と同様に、先に容量下部

電極すなわちPt/TiN/Tiをドライエッチングにより分離した後、PZTの成膜を行い、 $\text{IrO}_2/\text{Ir}$ 容量上部電極を形成して、容量上部電極を分離しても良い。この方法を用いると、ドライエッチングを行う膜が薄く、より微細なパターンが形成できる。また、PZTの側面がドライエッチング中にプラズマにさらされないので、PZT膜中に欠陥が導入されることもない。

この第2の製造方法で製造したメモリーセルを、第1の方法で製造したメモリーセル同様に電気特性の評価を行った。

その結果、反転と非反転電荷の差として $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の値が得られ、良好な誘電特性を示し、疲労特性及び保持特性等も良好であった。また、ゲート長 $0.26 \mu\text{m}$ のトランジスタにおける特性を評価は、p型、n型ともにしきい値 $V_t$ のばらつきはウェハ全面で10%以下であり、良好であった。さらに、 $0.4 \mu\text{m}$ 角の容量下部コンタクトの抵抗を、コンタクト・チェーンにより測定した結果、コンタクト1個当たりの抵抗は $10 \Omega\text{cm}$ 以下であり良好であった。

メモリーセルに関する第1、第2の実施形態とも、タングステンを用いたコンタクトについて述べたが、同様にポリシリコンを用いたコンタクトにおいても、強誘電体容量特性、トランジスタ特性、コンタクト抵抗ともに良好であった。また、本実施例ではPtを下部電極として用いた場合について述べたが、Ir、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{IrO}_2/\text{Ir}$ 、Ru、 $\text{RuO}_2$ 、TiN、WNの場合も、強誘電体容量特性、トランジスタ特性、コンタクト抵抗ともに良好であることを確かめた。

PZTによる強誘電体容量を形成した例について述べたが、 $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ 等の有機金属材料ガスを用いて、 $\text{BaSrTiO}_3$ を高誘電体容量として形成する場合にもまったく同じように容量特性、トランジスタ特性、コンタクト抵抗ともに良好であることを確認した。

#### 産業上の利用可能性

以上、説明したように本発明によると、配向性の制御された強誘電体膜、高誘電体膜を低温で成膜することが可能であり、しかも薄膜化しても特性の劣化が少なく、反転疲労が少ない結晶性の良い膜が得られる。この成膜方法を使うことによって、タングステンやポリシリコンのようなプラグ上に形成した電極上に、該

プラグや下層の配線、トランジスタを劣化させることなく良好な強誘電体容量もしくは高誘電体容量を形成することが可能になり、容量面積を著しく縮小化でき、集積度を飛躍的に高めることができる。

また、本発明の装置によれば、成膜時の塵のウエハーへの付着を抑え、良好な金属酸化物誘電体膜を形成することができるので、強誘電体または高誘電体を用いた欠陥が少なく、面積の小さい容量を形成することが可能になる。従って、集積度が飛躍的に高められた半導体装置を歩留まりよく形成することができる。

## 請求の範囲

1. 基板上への有機金属材料ガスを用いた金属酸化物誘電体膜の気相成長方法であって、真空容器内に配した基板を加熱しながら、有機金属材料ガスと酸化ガスを別の導入口から真空容器内に導入し、真空容器内の全圧が $1 \times 10^{-2}$  Torr以下で成膜することを特徴とする金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。
2. 前記成膜時の基板の温度が、 $450^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。
3. 前記真空容器内の全圧が $1 \times 10^{-4}$  Torr以上 $1 \times 10^{-2}$  Torr以下であることを特徴とする請求項1または2記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。
4. 前記酸化ガスが、二酸化窒素ガスを含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。
5. 前記有機金属材料ガスおよび／または前記酸化ガスのガス供給条件を制御し、前記金属酸化物誘電体膜が所定の組成及び結晶構造になるような自己制御性をもったガス供給条件にて成膜することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。
6. キャリアガスを使用せずに、前記有機金属材料ガス及び酸化ガスの流量を直接制御し、前記真空容器内に導入することを特徴とする請求項5記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。
7. 前記金属酸化物誘電体膜が、PZT膜またはBST膜である請求項1～6のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。
8. 前記基板は、少なくともPt、Ir、Ru、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、TiN、WNのいずれかの金属または金属酸化物を含む容量電極が形成されており、その基板上に金属酸化物誘電体膜を気相成長させる請求項1～7のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。
9. 前記基板は、Al配線が形成されており、その基板上に金属酸化物誘電体膜を気相成長させる請求項1～8のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。
10. 前記真空容器の内壁の温度が、有機金属材料ガスが十分な蒸気圧をもつ温度以上で、かつ有機金属材料ガスが分解する温度以下であることを特徴とする

請求項1～9のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

11. 半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電気的な導通をとる工程と、この金属プラグを有する第一層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、この容量下部電極層全面に有機金属材料ガス及び酸化ガス用いて全圧が $1 \times 10^{-4}$  Torr以上 $1 \times 10^{-2}$  Torr以下の圧力で、かつ前記半導体基板温度を、 $450^{\circ}\text{C}$ 以下保ち、金属酸化物誘電体膜を成膜する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、前記下部電極層、前記金属酸化物誘電体膜及び前記容量上部電極層を、パターンニングし、三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法。

12. 半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電気的な導通をとる工程と、この金属プラグを有する第一層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、前記容量下部電極層をパターンニングし、金属プラグ上に容量下部電極を形成する工程と、このパターンニングした容量下部電極と第一層間絶縁膜上全面に、有機金属材料ガス及び酸化ガス用いて全圧が $1 \times 10^{-4}$  Torr以上 $1 \times 10^{-2}$  Torr以下の圧力で、かつ前記半導体基板温度を、 $450^{\circ}\text{C}$ 以下に保ち、金属酸化物誘電体膜を形成する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、この容量上部電極層をパターンニングし、容量下部電極、金属酸化物誘電体膜及び容量上部電極の三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法。

13. 半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電気的な導通をとる工程と、この第一層間絶縁膜上に金属プラグと電気的に導通するアルミ配線を形成する工程と、このアルミ配線上に第二層間絶縁膜を形成する工程と、この第二層間絶縁膜に前記アルミ配線に達するコンタクトを開口して金属プラグを

埋めて電氣的な導通をとる工程と、この金属プラグを含む第二層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、この容量下部電極層全面に有機金属材料ガス及び酸化ガスを用いて全圧が $1 \times 10^{-4}$  Torr以上 $1 \times 10^{-2}$  Torr以下の圧力で、かつ前記半導体基板温度を、 $450^{\circ}\text{C}$ 以下に保ち、金属酸化物誘電体膜を形成する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、前記容量下部電極層、前記金属酸化物誘電体膜及び前記容量上部電極層をパターンニングし、三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法。

14. 容量下部電極層を形成する前に最後の形成した金属プラグと電氣的に導通するアルミ配線を形成する工程と、このアルミ配線上に層間絶縁膜を形成する工程と、この層間絶縁膜に前記アルミ配線に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程とを少なくとも1回繰り返し、前記容量の下層に形成するアルミ配線を多層化したことを特徴とする請求項13記載の半導体装置の製造方法。

15. 導電性材料上への有機金属材料ガスを用いた $\text{ABO}_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の気相成長方法であって、第一の成膜条件で、金属酸化物誘電体の原料となる有機金属材料ガスのすべてを用いて、前記導電性材料上にペロブスカイト型結晶構造の初期核形成を行い、第二の成膜条件で、この初期核上にさらにペロブスカイト型結晶構造の膜成長を行う金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

16. 導電性材料上への有機金属材料ガスを用いた $\text{ABO}_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の気相成長方法であって、第一の成膜条件で、金属酸化物誘電体の原料となる有機金属材料ガスのすべてを用いて、前記導電性材料上にペロブスカイト型結晶構造の初期層形成を行い、第二の成膜条件で、この初期層上にさらにペロブスカイト型結晶構造の膜成長を行う金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

17. 導電性材料上への有機金属材料ガスを用いた $\text{ABO}_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の気相成長方法であって、第一の成膜条件で、金属酸化物誘電体の原料となる有機金属材料ガスの一部のみを用いて、前記導電性材料上にペロブスカイト型結晶構造の初期核形成を行い、第二の成

膜条件で、この初期核上にさらにペロブスカイト型結晶構造の膜成長を行う金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

18. 前記第二の成膜条件を自己制御性の良い原料ガス供給条件で成膜し、前記第一の成膜条件で、前記A元素の原料を第二の成膜条件のときよりも多量に原料供給することを特徴とする請求項15～17のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長法。

19. 前記B元素としてZrとTiの両方を含む場合に、前記第二の成膜条件と比較して前記第一の成膜条件において、ZrをTiに比べて供給量を減らした条件で成膜することを特徴とする請求項15～18いずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

20. 前記B元素としてZrとその他の元素を含む場合に、第一の成膜条件でZrの原料ガスを供給しない条件で成膜することを特徴とする請求項17記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法

21. 第一の成膜条件での初期核形成時間を制御することにより、結晶粒径を制御しながら成膜することを特徴とする請求項15または17記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

22. 成膜時の有機金属材料ガスを含む原料ガスの全圧を $1 \times 10^{-2}$  Torr以下の圧力に保ち成膜することを特徴とする請求項15～21のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

23. 前記成膜時の成膜温度が450℃以下であることを特徴とする請求22記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

24. 前記金属酸化物誘電体膜が、PZT膜またはBST膜である請求項15～17のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

25. 前記導電性材料が、少なくともPt、Ir、Ru、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、TiN、WNいずれかの金属または金属酸化物を含む容量電極であることを特徴とする請求項15～24のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

26. 前記導電性材料が、Pt/TiN/Tiの3層構造であることを特徴とする請求項15～24のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

27. 前記導電性材料が、Pt/TiN/Ti/Wの4層構造であることを特徴とする請求



項15～24のいずれかに記載の金属酸化物誘電体膜の気相成長方法。

28. 半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電気的な導通をとる工程と、この金属プラグを有する第一層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、この容量下部電極層全面に有機金属材料ガスをを用いて、第一の成膜条件で、ペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の初期核または初期層を形成し、第二の成膜条件で、この初期核または初期層上に、さらにペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜を成膜する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、前記下部電極層、前記金属酸化物誘電体膜及び前記容量上部電極層を、パターニングし、三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法。

29. 半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電気的な導通をとる工程と、この金属プラグを有する第一層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、前記容量下部電極層をパターニングし、金属プラグ上に容量下部電極を形成する工程と、このパターニングした容量下部電極と第一層間絶縁膜上全面に、有機金属材料ガスをを用いて、第一の成膜条件で、ペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の初期核または初期層を形成し、第二の成膜条件で、この初期核または初期層上に、さらにペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜を成膜する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、この容量上部電極層をパターニングし、容量下部電極、金属酸化物誘電体膜及び容量上部電極の三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法。

30. 半導体基板上にMOS型トランジスタを形成する工程と、このトランジスタ上に第一層間絶縁膜を形成する工程と、この第一層間絶縁膜に前記MOS型トランジスタの拡散層に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電気的な導通

をとる工程と、この第一層間絶縁膜上に金属プラグと電氣的に導通するアルミ配線を形成する工程と、このアルミ配線上に第二層間絶縁膜を形成する工程と、この第二層間絶縁膜に前記アルミ配線に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程と、この金属プラグを含む第二層間絶縁膜全面に、容量下部電極層を形成する工程と、この容量下部電極層全面に有機金属材料ガスを用いて、第一の成膜条件で、ペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜の初期核または初期層を形成し、第二の成膜条件で、この初期核または初期層上に、さらにペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物誘電体膜を成膜する工程と、この金属酸化物誘電体膜全面に、容量上部電極層を形成する工程と、前記容量下部電極層、前記金属酸化物誘電体膜及び前記容量上部電極層をパターンニングし、三層の積層構造の容量を得る工程とを有する半導体装置の製造方法。

31. 容量下部電極層を形成する前に最後の形成した金属プラグと電氣的に導通するアルミ配線を形成する工程と、このアルミ配線上に層間絶縁膜を形成する工程と、この層間絶縁膜に前記アルミ配線に達するコンタクトを開口して金属プラグを埋めて電氣的な導通をとる工程とを少なくとも1回繰り返す、前記容量の下層に形成するアルミ配線を多層化したことを特徴とする請求項30記載の半導体装置の製造方法。

32. 有機金属材料ガスと酸化ガスとを原料ガスとして用いて真空容器の中で接触させて、基板上に金属酸化物誘電体を気相成長させる際に用いられる気相成長装置において、

前記原料ガスに接し、かつ原料ガスの分解温度以上となる装置部品の少なくとも原料ガスに接する面を、成長させる金属酸化物誘電体材料と同一または異なる金属酸化物誘電体材料(以下、高温部被覆誘電体材料という。)で形成したことを特徴とする金属酸化物誘電体材料の気相成長装置。

33. 前記高温部被覆誘電体材料は、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}, \text{Nb})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  および  $\text{SrBi}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  からなる群より選ばれる材料であることを特徴とする請求項32記載の気相成長装置。

34. 前記の原料ガスに接しかつ原料ガスの分解温度以上となる装置部品は、基板を支持するためのサセプターであることを特徴とする請求項32または33記載の気相成長装置。

35. 有機金属材料ガスと酸化ガスとを原料ガスとして用いて真空容器の中で接触させて、基板上に金属酸化物誘電体を気相成長させる際に用いられる気相成長装置において、  
前記原料ガスに接し、かつ原料ガスの分解温度以下となる装置部品の少なくとも原料ガスに接する面を、酸化アルミニウムで形成したことを特徴とする金属酸化物誘電体材料の気相成長装置。

36. 前記の原料ガスに接しかつ原料ガスの分解温度以下となる装置部品は、金属酸化物誘電体の気相成長を行う真空容器の内壁であることを特徴とする請求項35記載の気相成長装置。

37. 前記の原料ガスに接しかつ原料ガスの分解温度以下となる装置部品は、金属酸化物誘電体の気相成長を行う真空容器内壁に配されたライナーであることを特徴とする請求項35記載の気相成長装置。

38. 前記気相成長装置は、前記真空容器の壁を加熱する壁加熱手段を有し、有機金属材料ガスが十分な蒸気圧を持つ温度以上でかつ有機金属材料ガスの分解温度以下の温度に設定されることを特徴とする請求項32～37のいずれかに記載の気相成長装置。

39. 前記気相成長装置は、前記真空容器へ各原料ガスを導入する配管として、それぞれ独立した配管を有することを特徴とする請求項32～38のいずれかに記載の気相成長装置。

40. 前記真空容器と、基板を加熱するためのヒータを設けたヒータ室とが分離されて設けられ、それぞれを独立に排気するためのポンプを有することを特徴とする請求項32～39のいずれかに記載の気相成長装置。

41. 前記真空容器と前記ヒータ室とは、基板乗せ替えのためのピンが通過するための穴により連通しており、基板がサセプターに載置された状態で基板により穴が塞がれて前記真空容器と前記ヒータ室とが分離されることを特徴とする請求項40記載の気相成長装置。

42. 前記真空容器からの排気を行うための排気ラインとして、ポンプにつながるメイン排気ライン、および前記真空容器とポンプの間に水冷トラップを備えたサブ排気ラインを備えた請求項32～41のいずれかに記載の気相成長装置。

43. 前記真空容器はアルミニウムで形成されていることを特徴とする請求項32～42のいずれかに記載の気相成長装置。

44. 有機金属材料ガスと酸化ガスとを原料ガスとして用いて真空容器の中で接触させて、基板上に金属酸化物誘電体を気相成長させる際に用いられる気相成長装置において、

前記真空容器と基板を出し入れする交換室との間に、基板を出し入れする際に開放し得るバルブと、このバルブの真空容器側にこのバルブに原料ガスが付着するのを防止する可動遮蔽板とを備えたことを特徴とする気相成長装置。

45. 前記可動遮蔽板は、有機金属材料ガスが十分な蒸気圧を持つ温度以上でかつ有機金属材料ガスの分解温度以下の温度に設定されることを特徴とする請求項44記載の気相成長装置。

46. 前記気相成長装置は、半導体装置の容量膜の形成に用いられるものである請求項32～45のいずれかに記載の気相成長装置。

Fig. 1

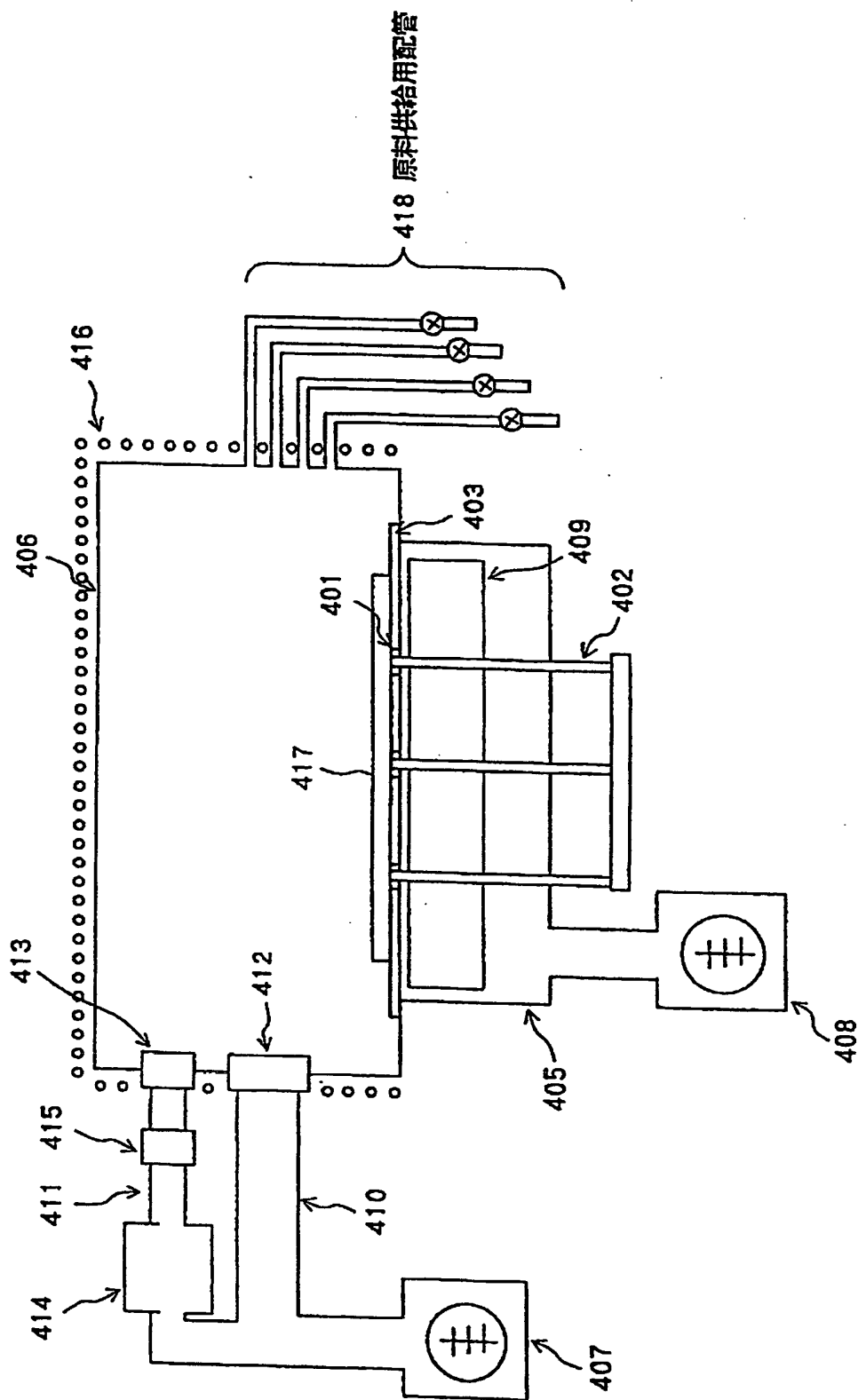




Fig. 2

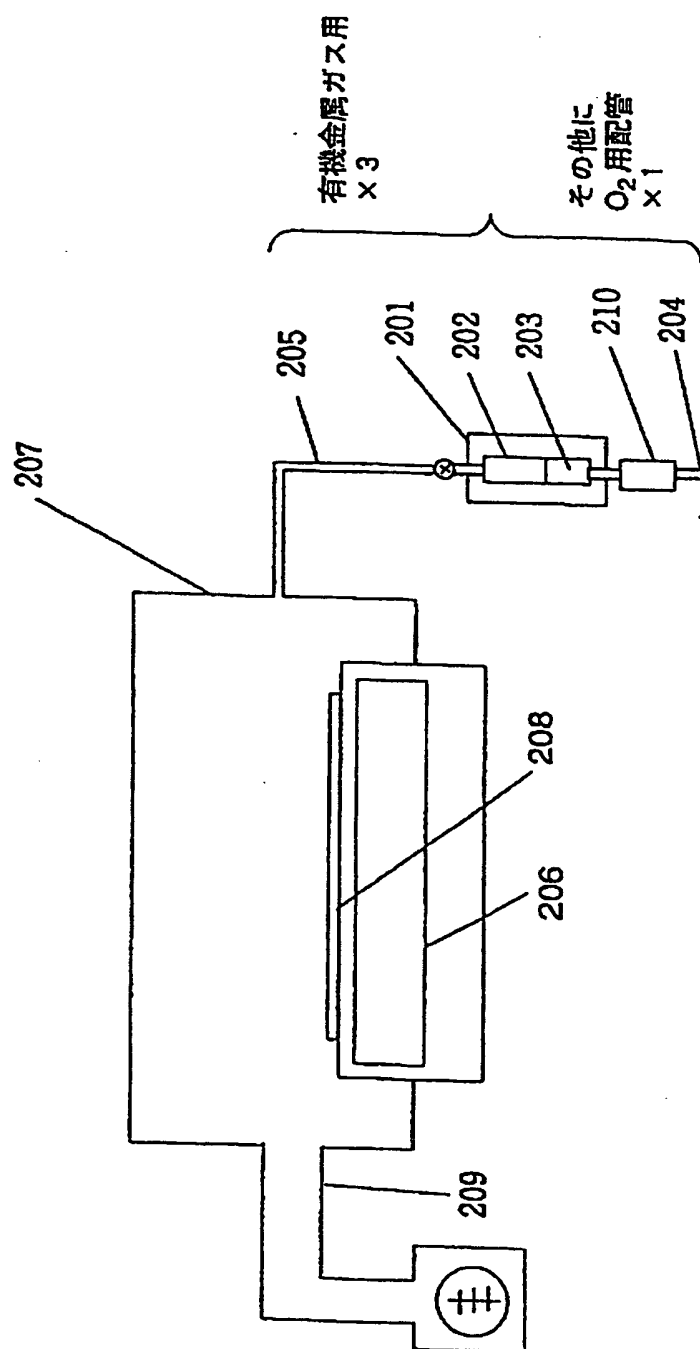






Fig. 3

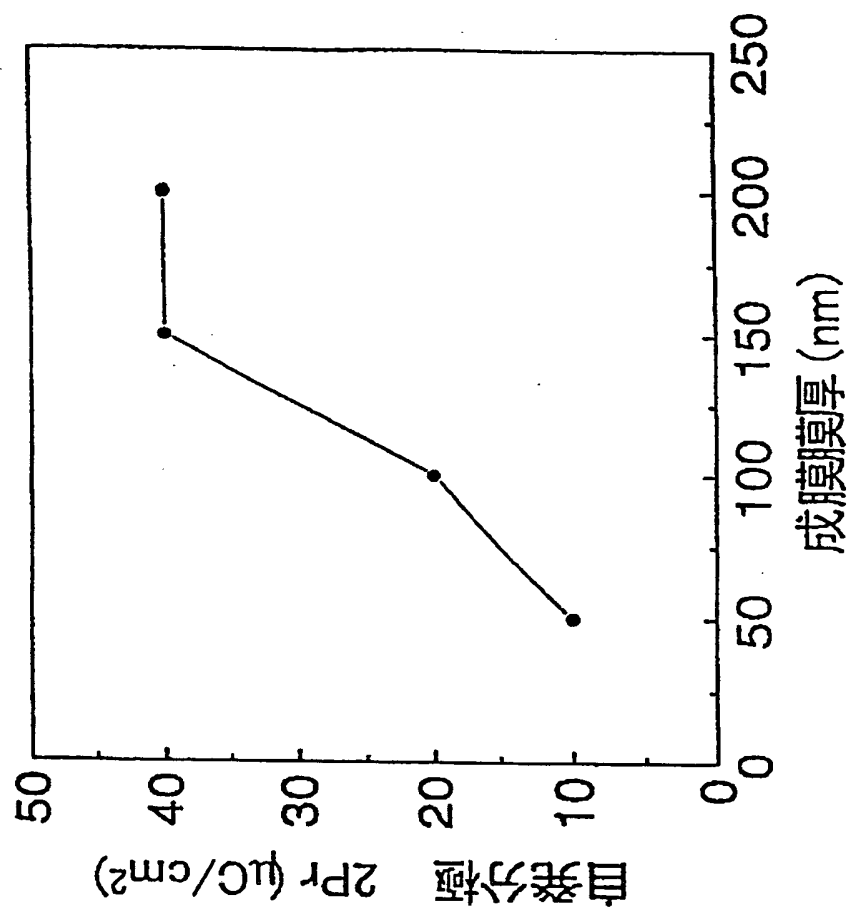




Fig. 4

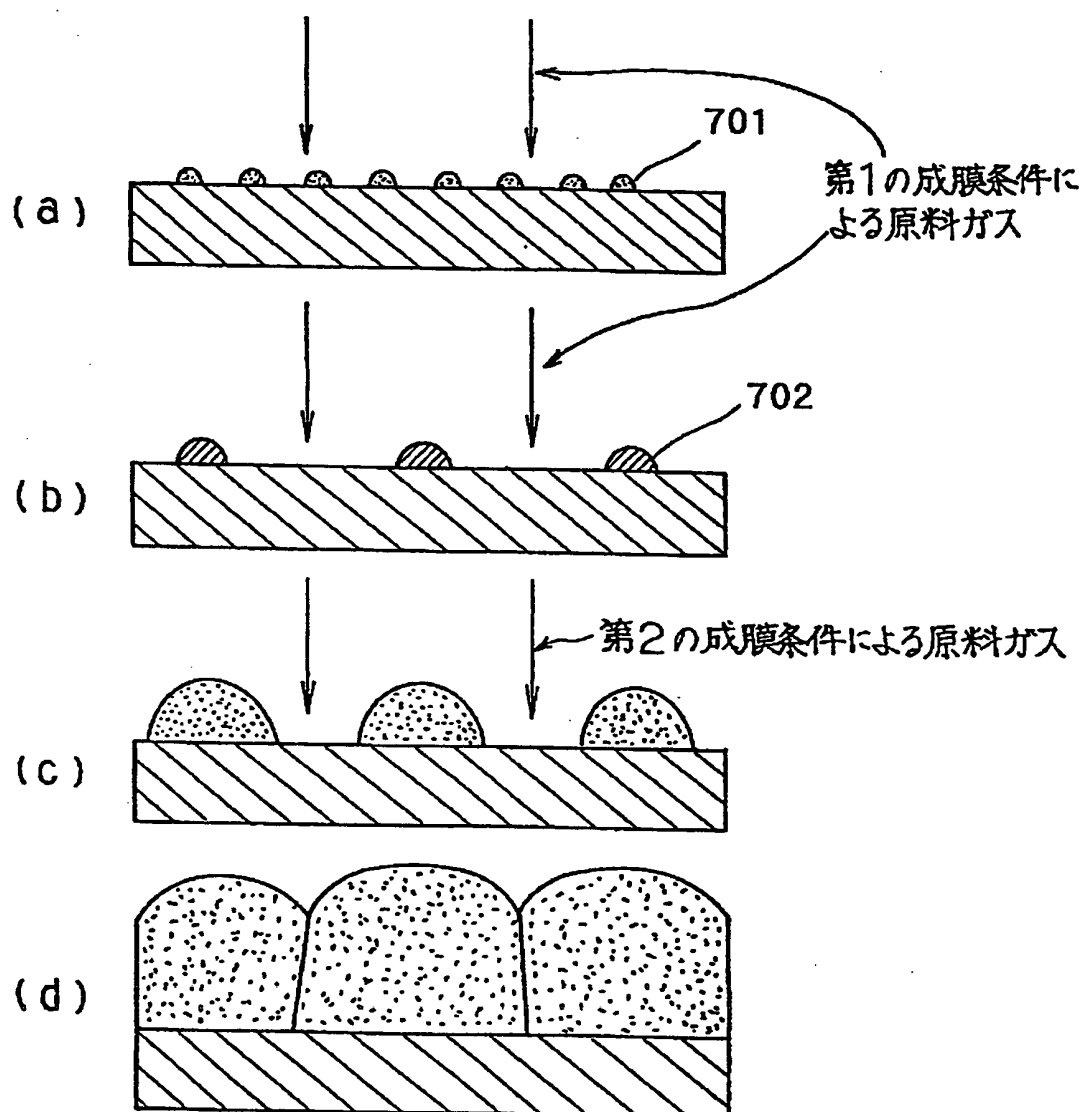
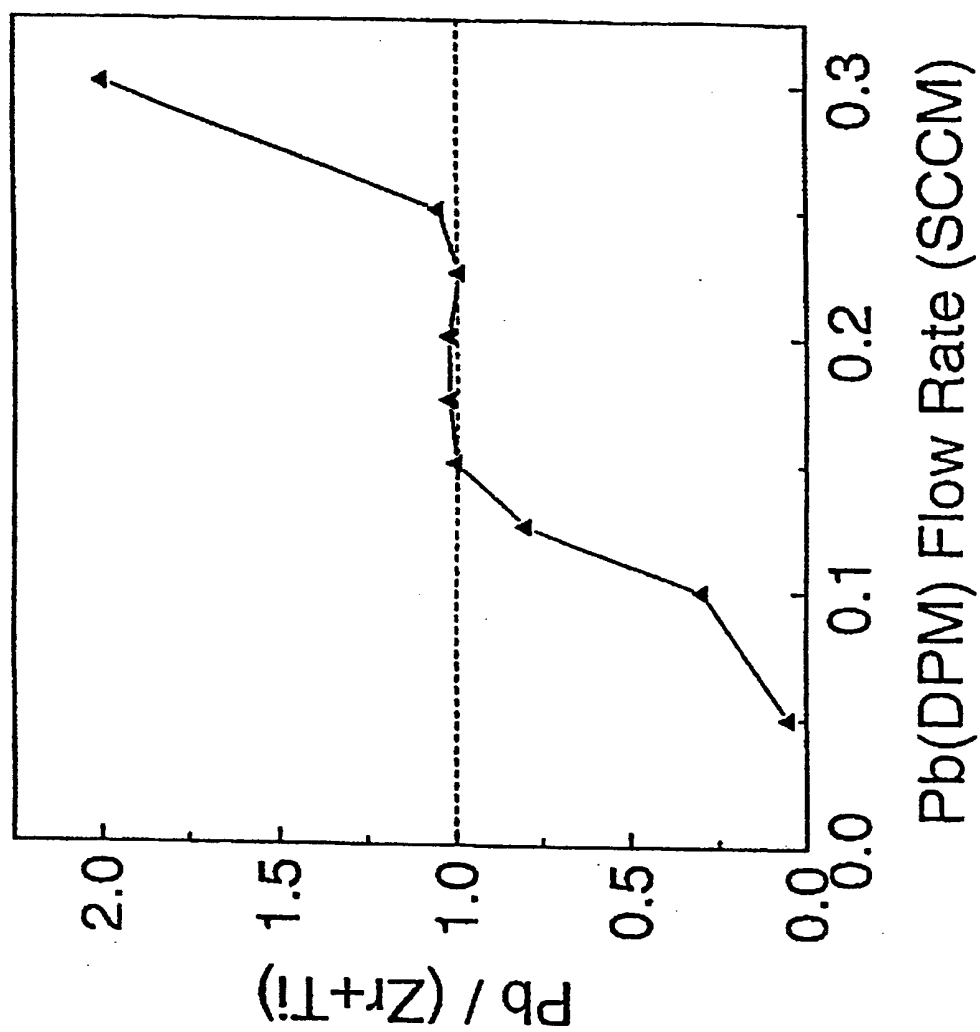




Fig. 5





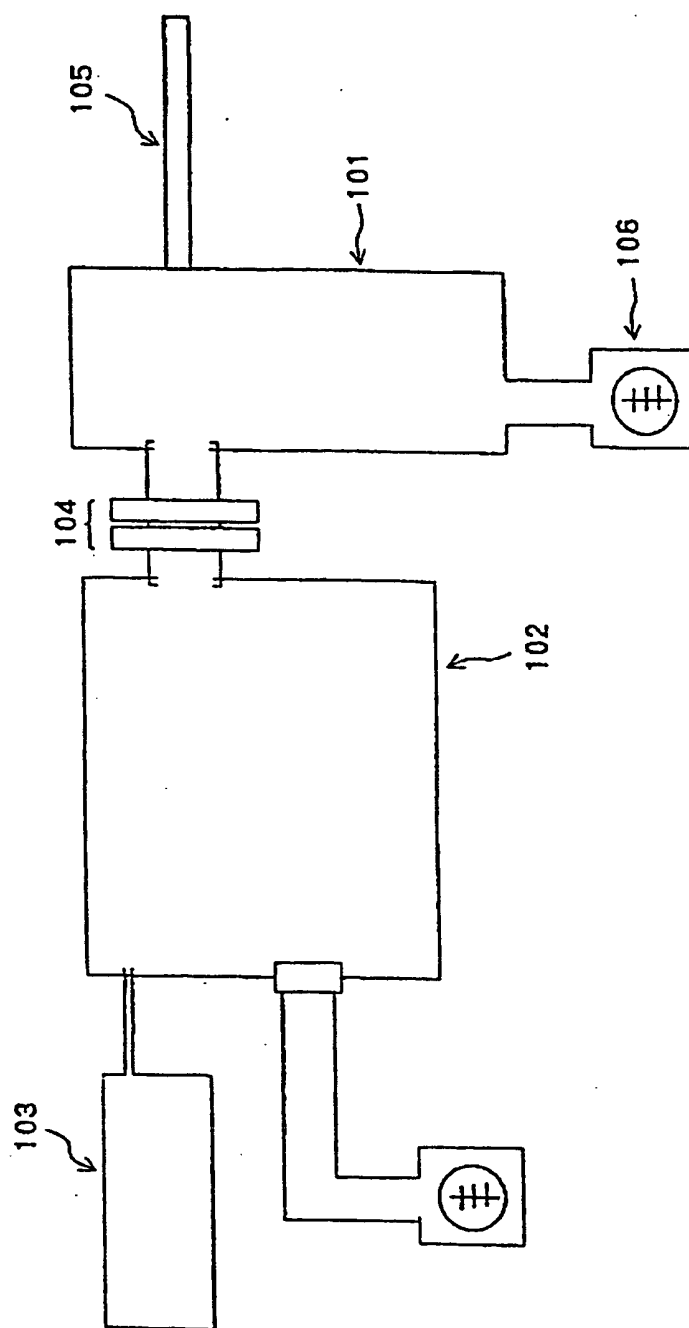


Fig. 6





Fig. 7

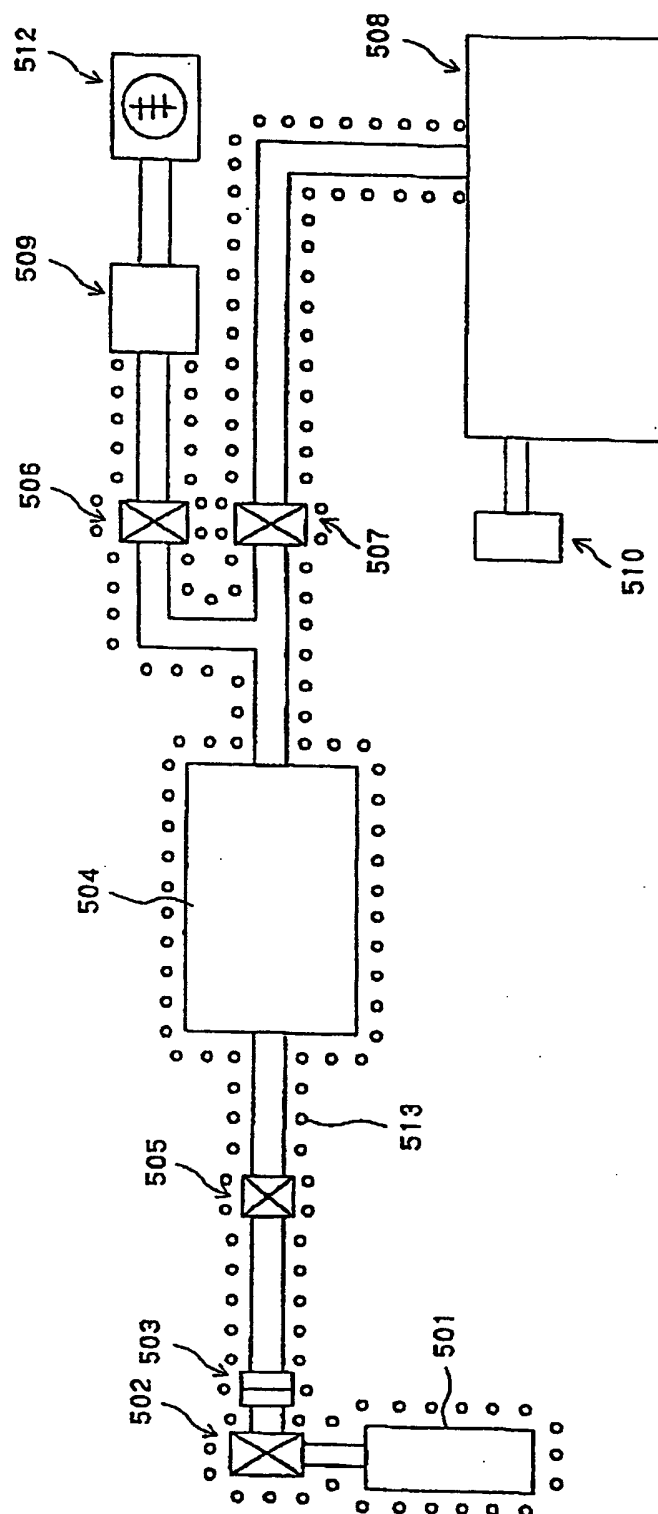
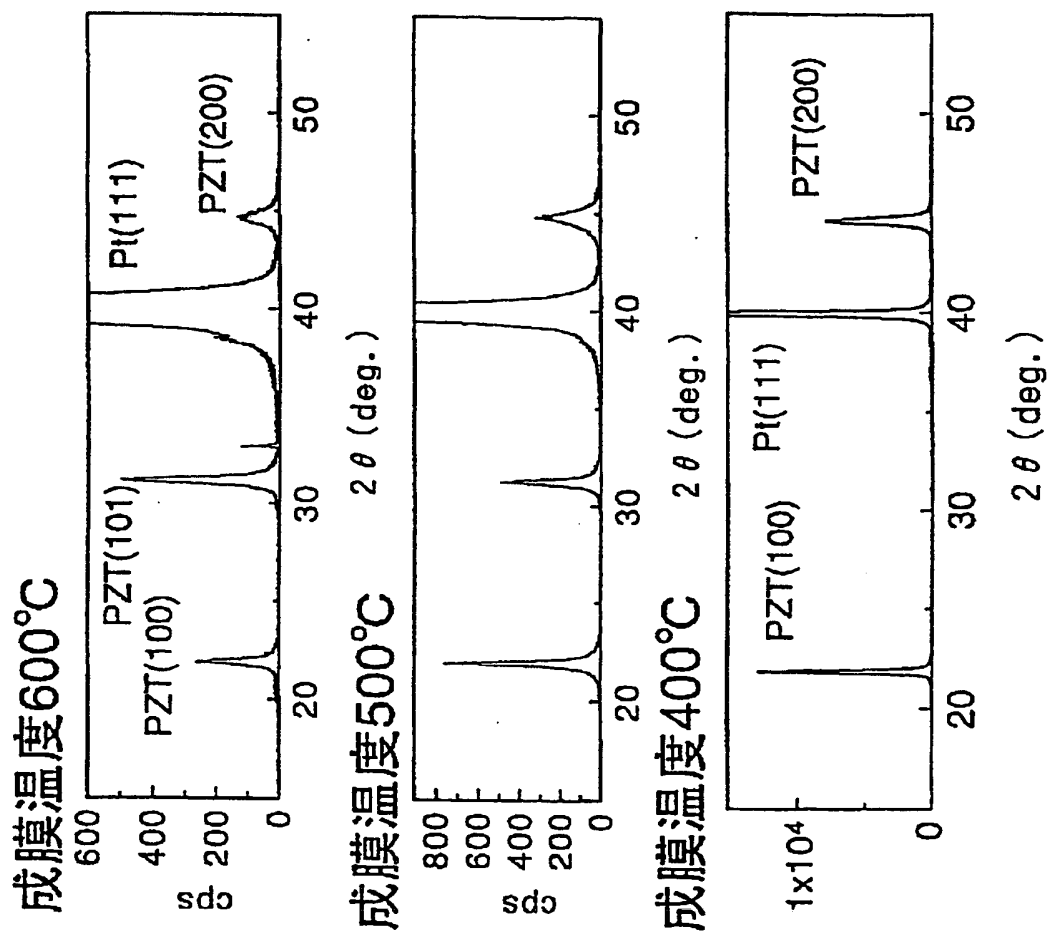




Fig. 8





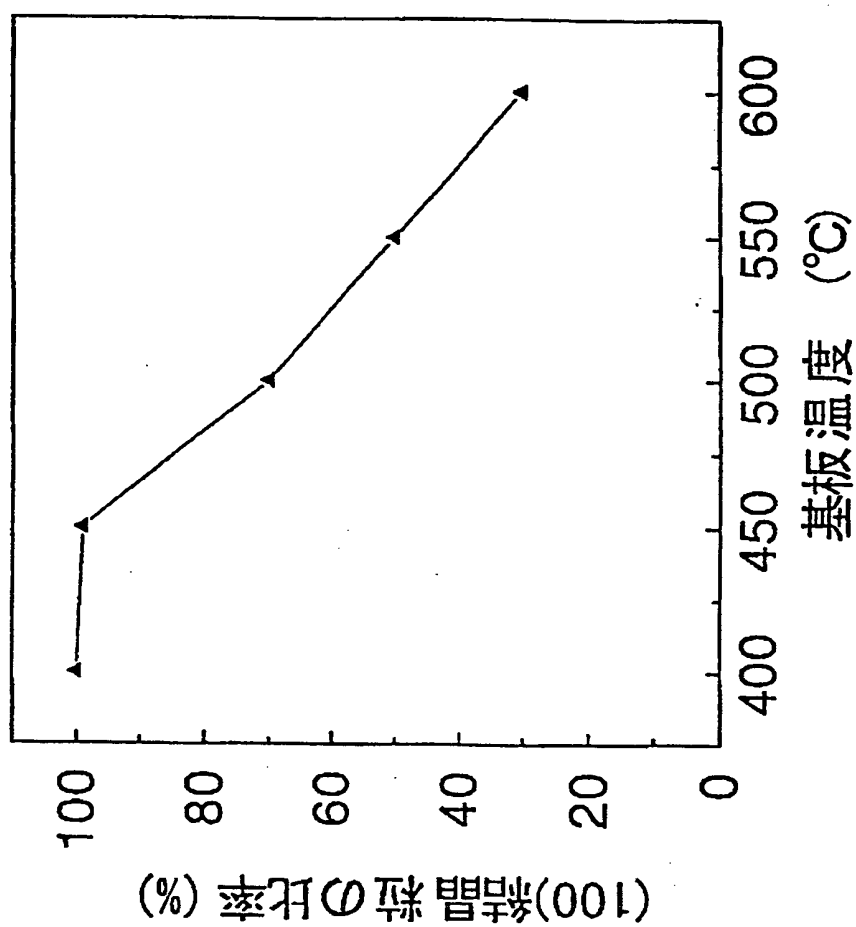


Fig. 9



Fig. 10

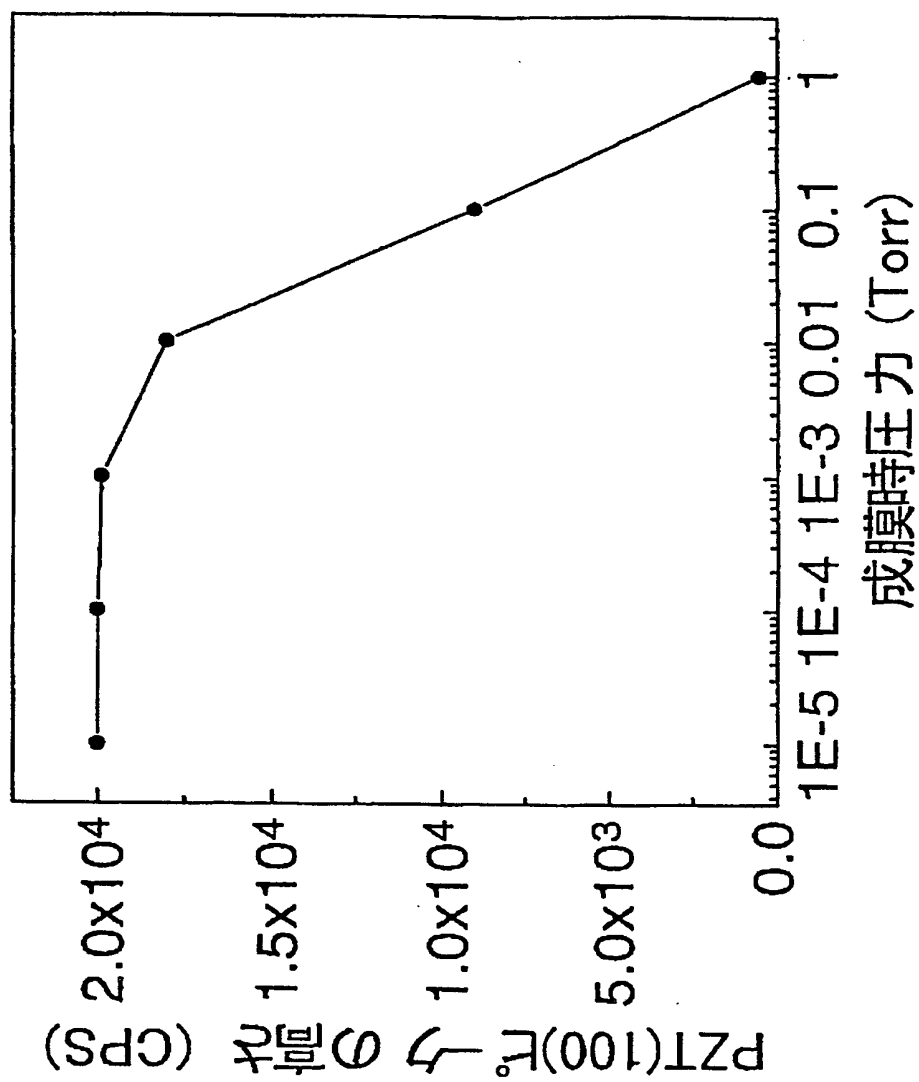
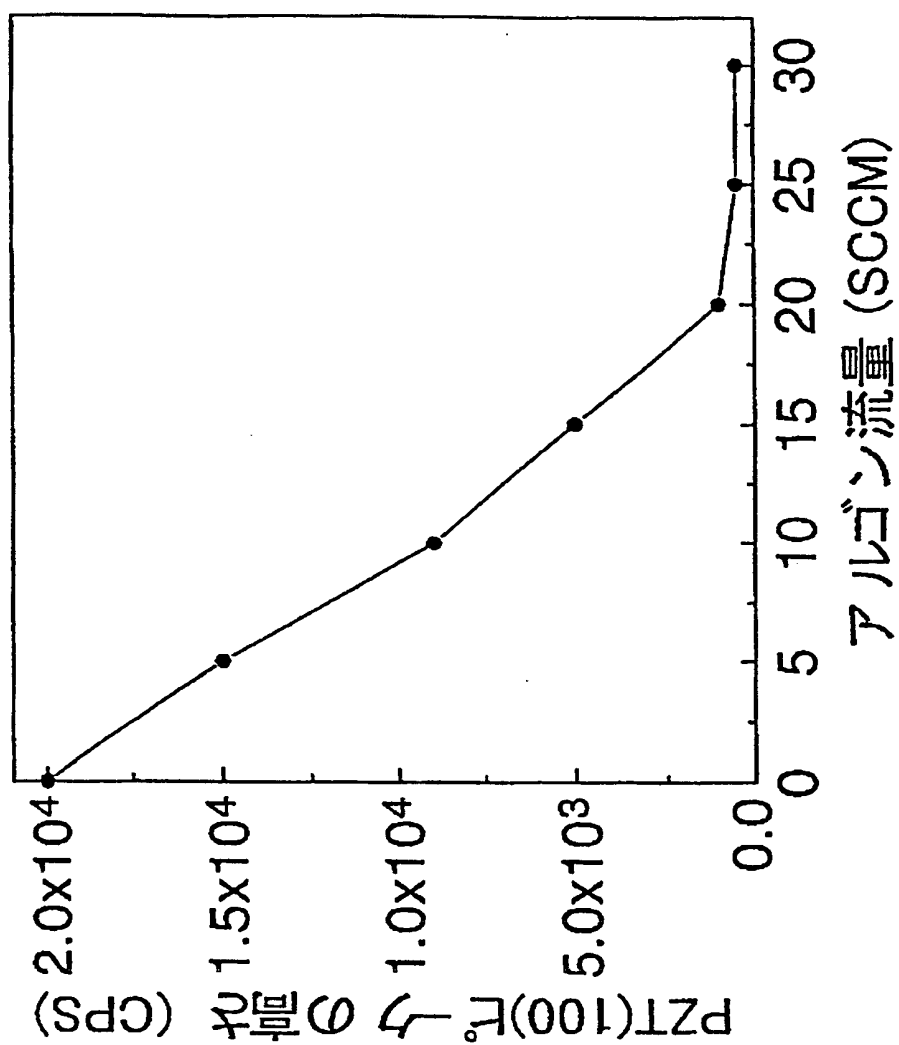






Fig. 11





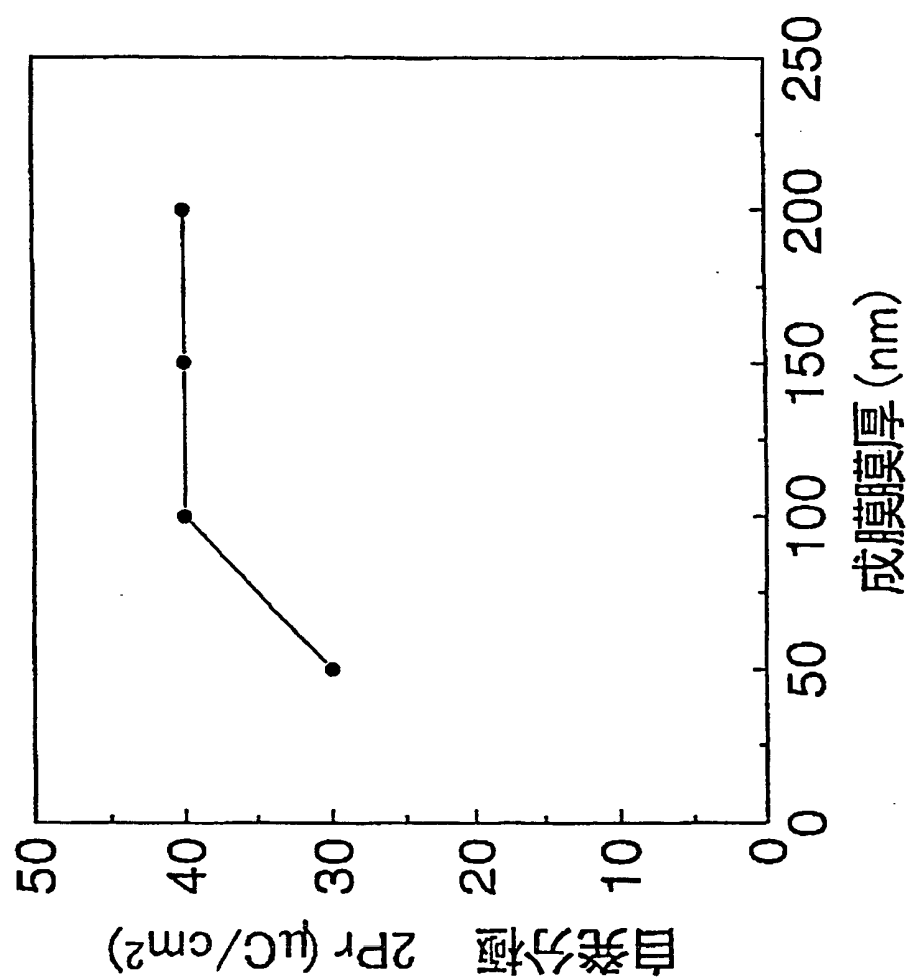
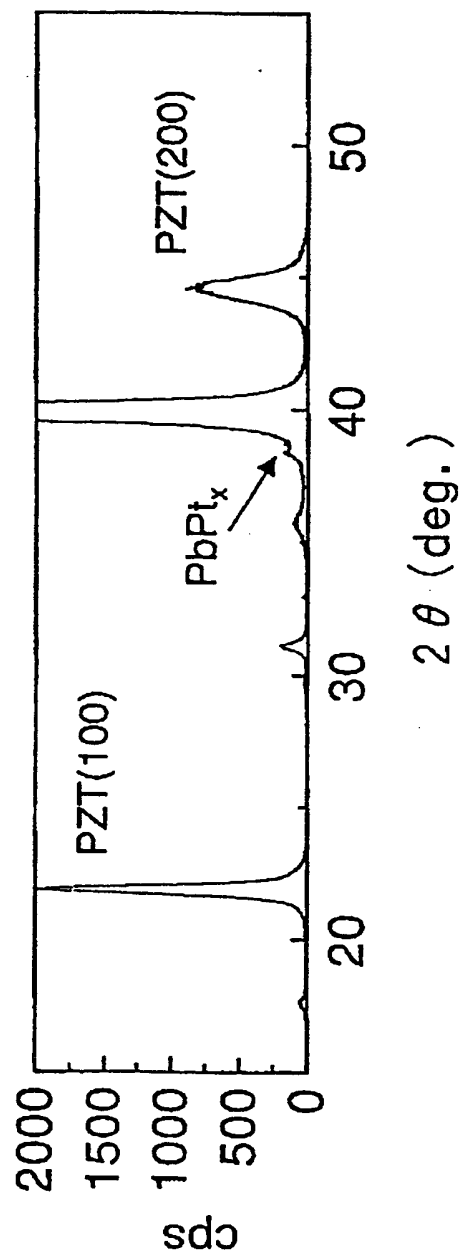


Fig. 12

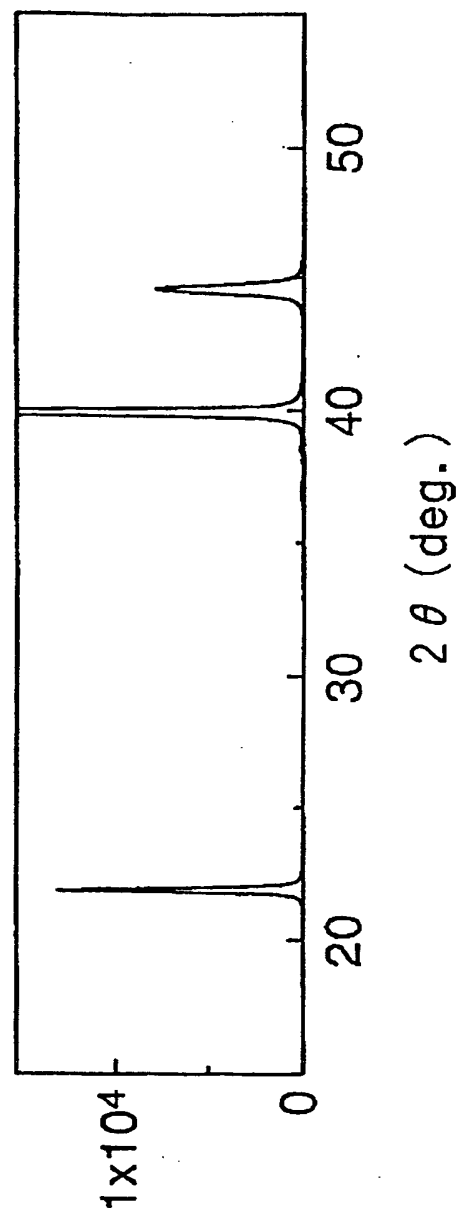


Fig. 13

酸化剤として酸素を使った場合



酸化剤として二酸化窒素を使った場合





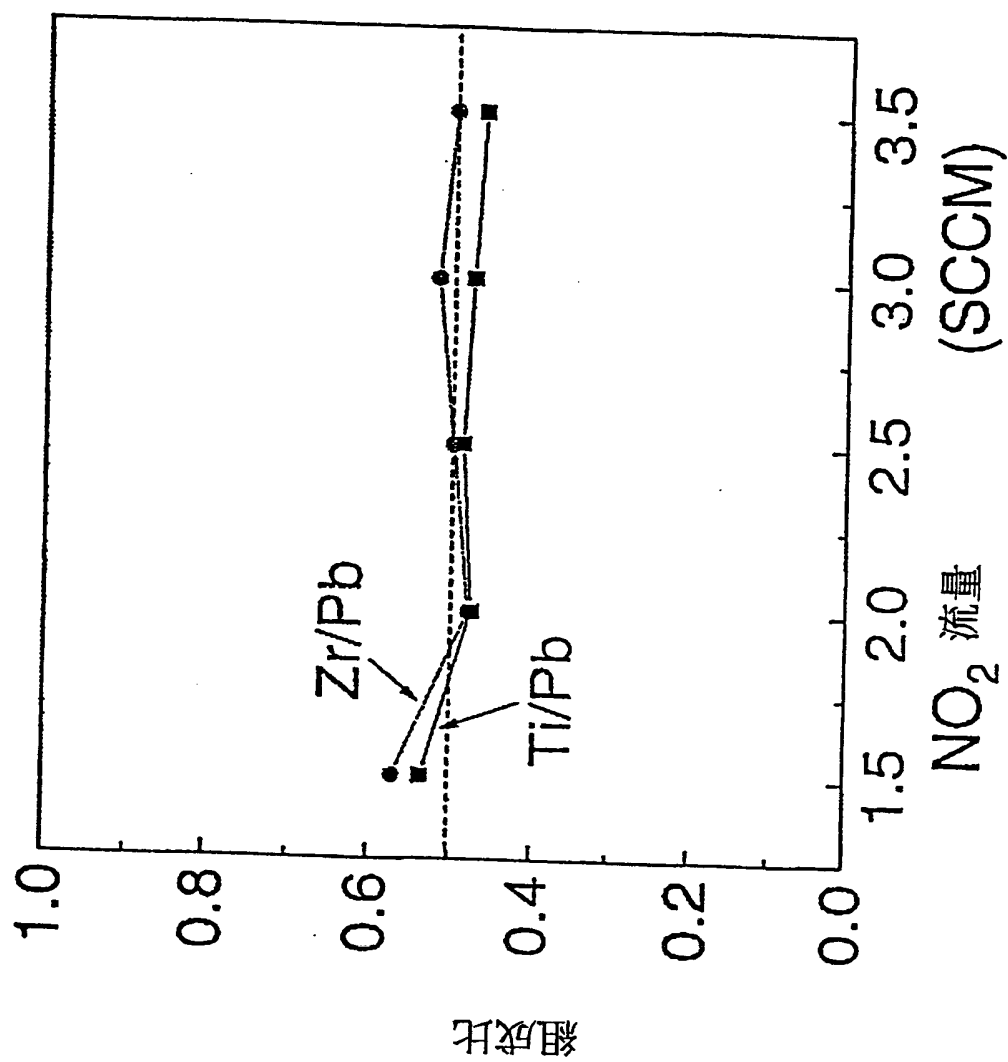


Fig. 14





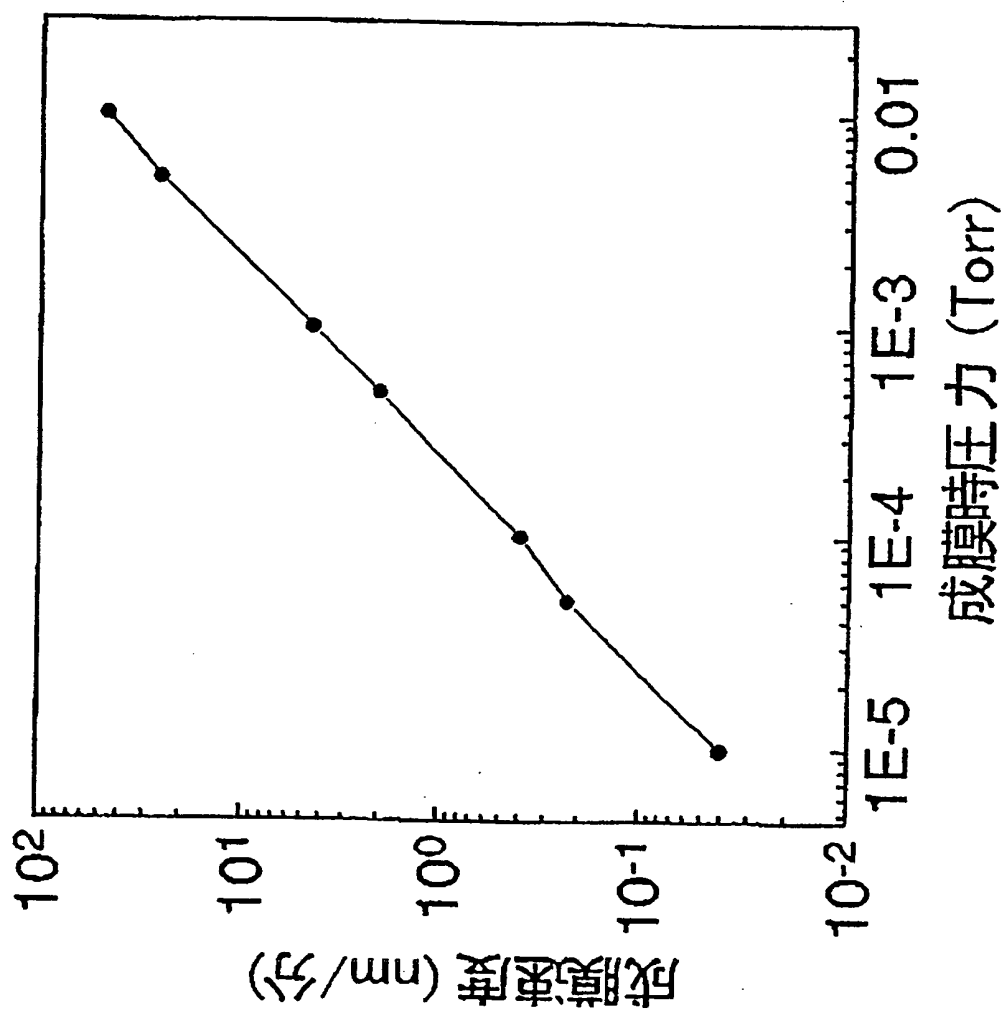
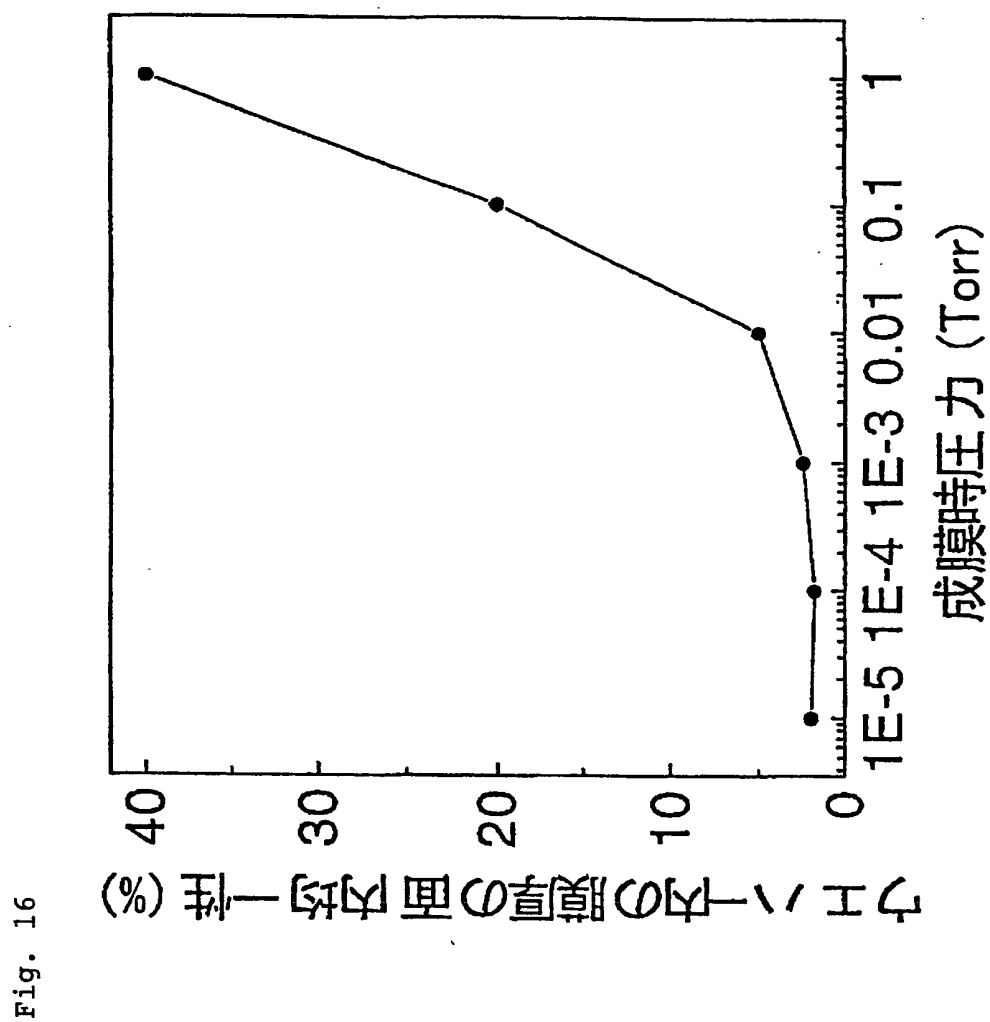


Fig. 15







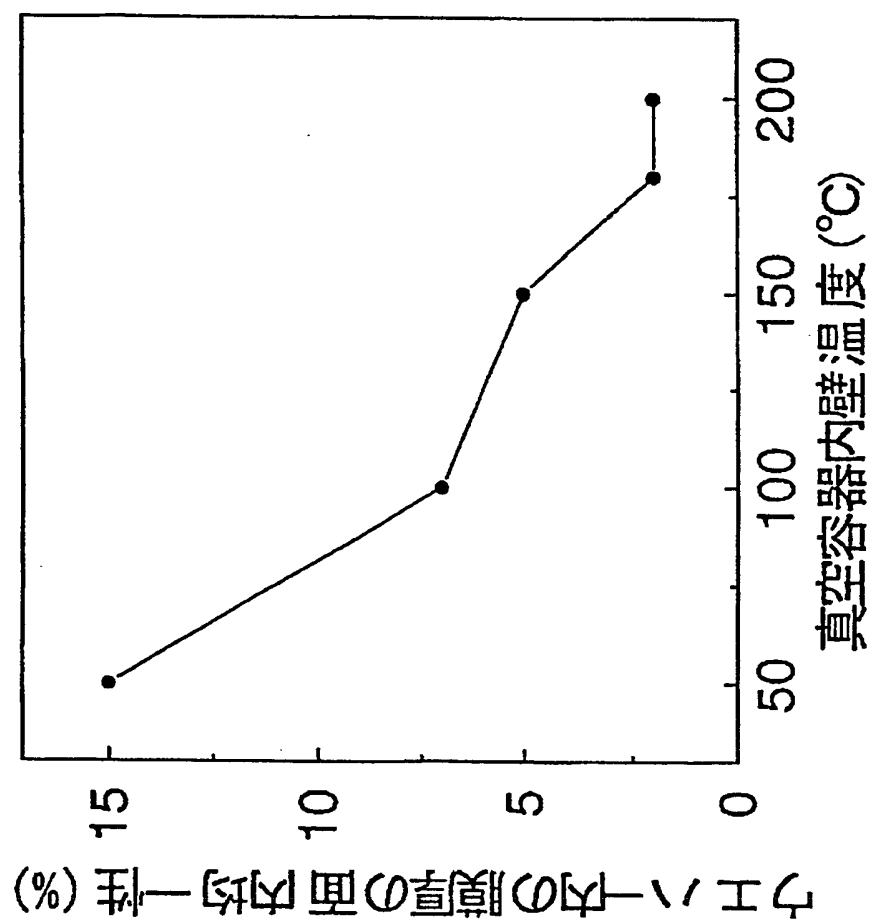


Fig. 17



Fig. 18

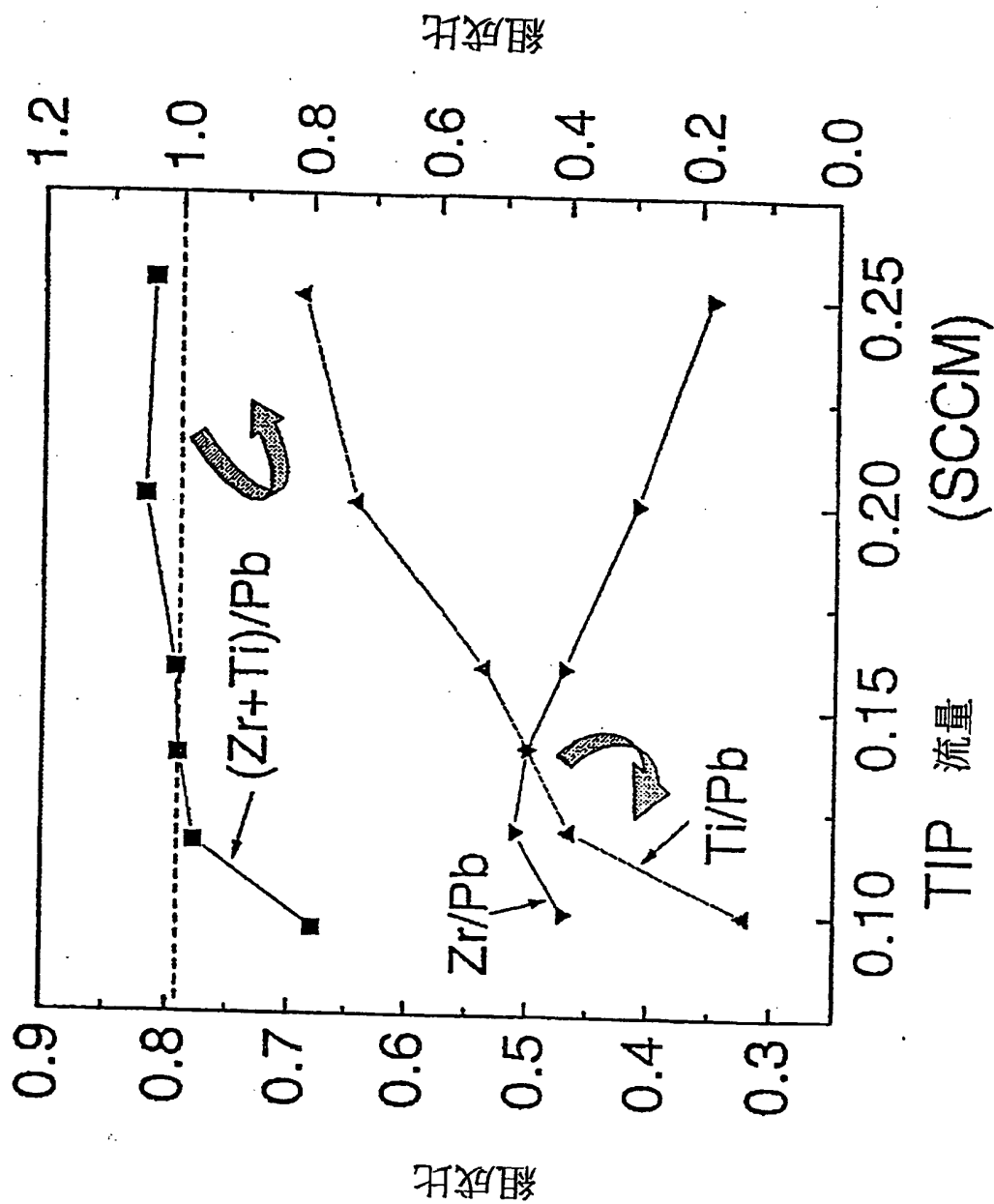






Fig. 19

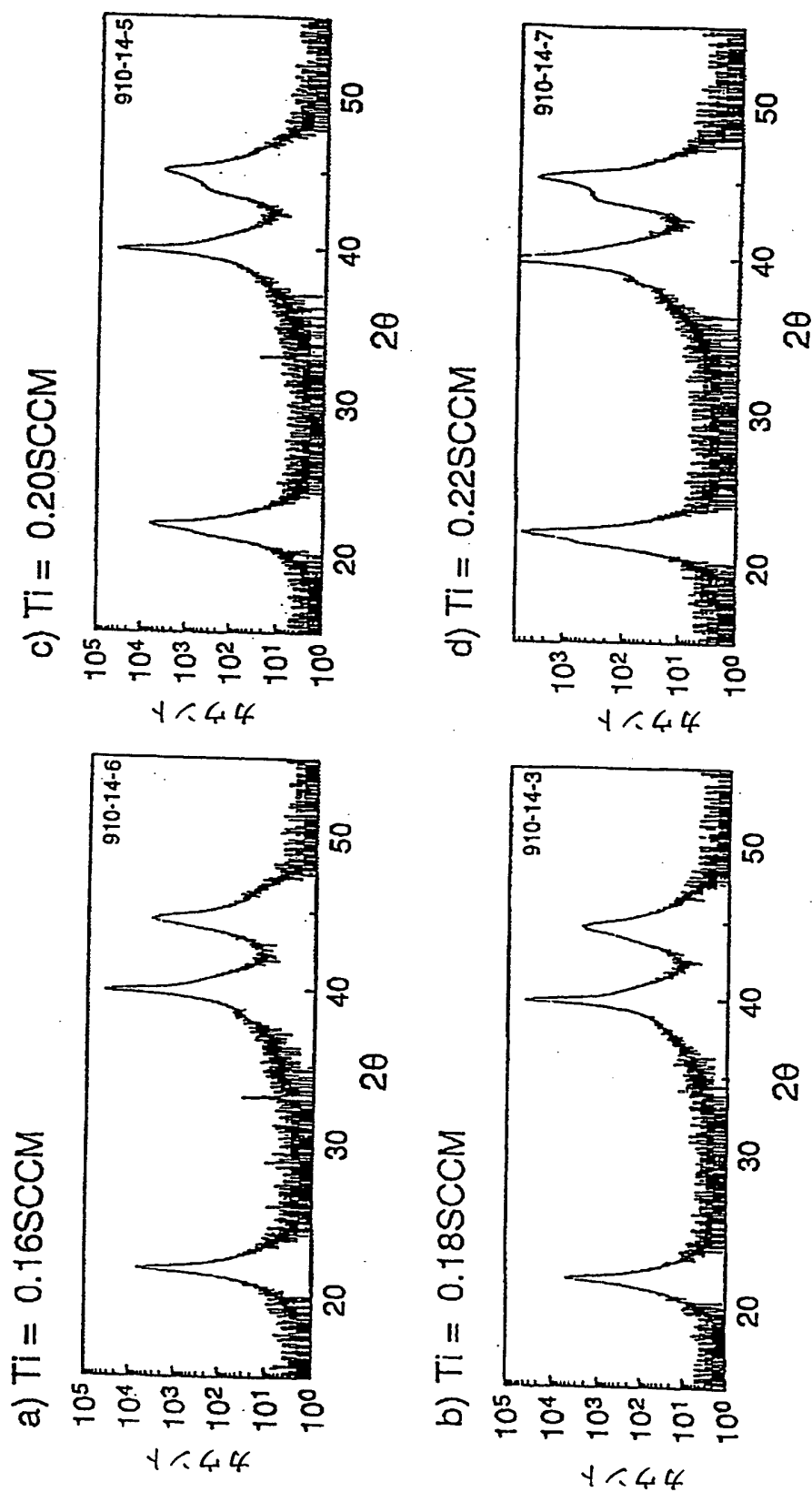
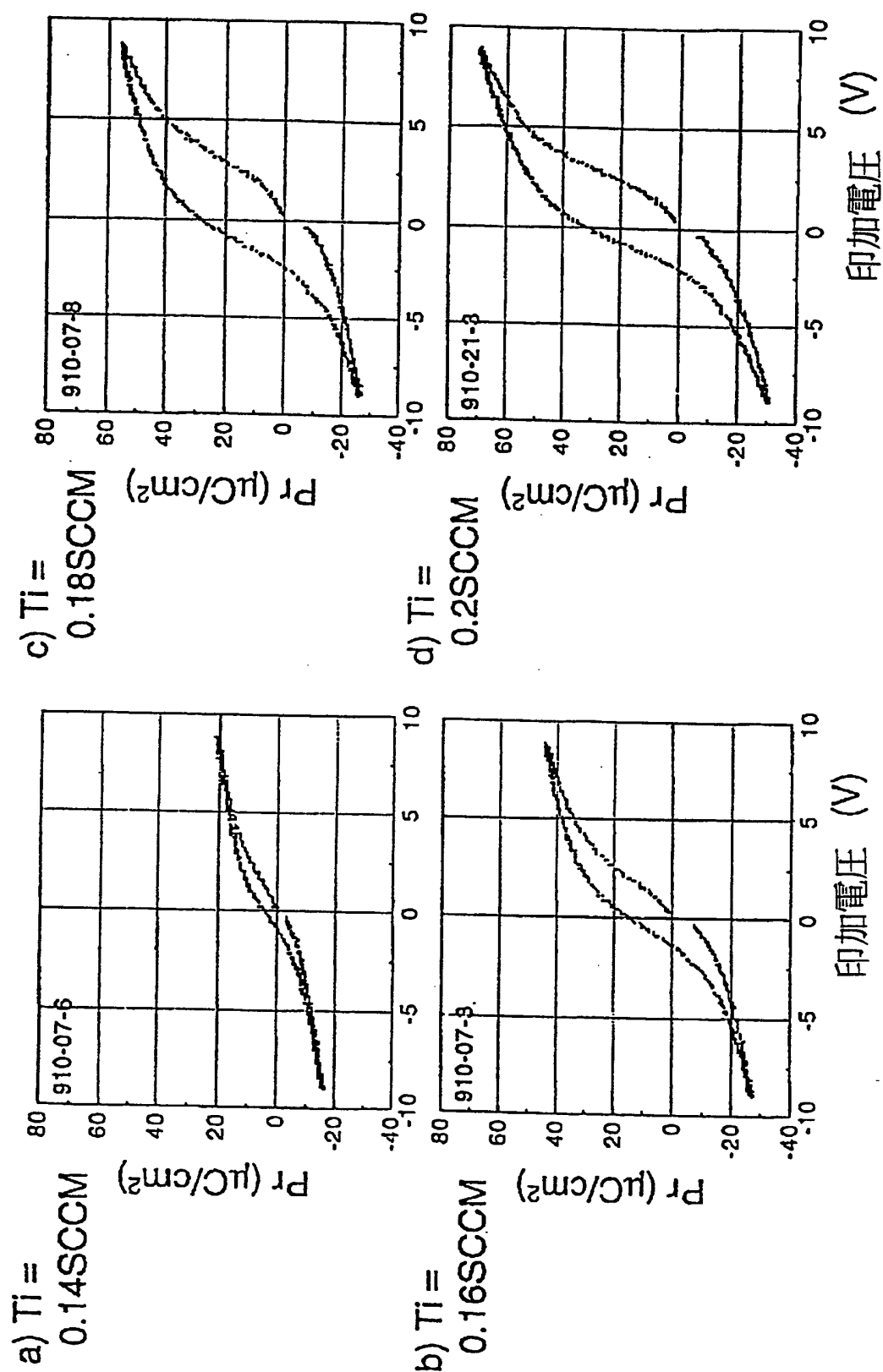




Fig. 20





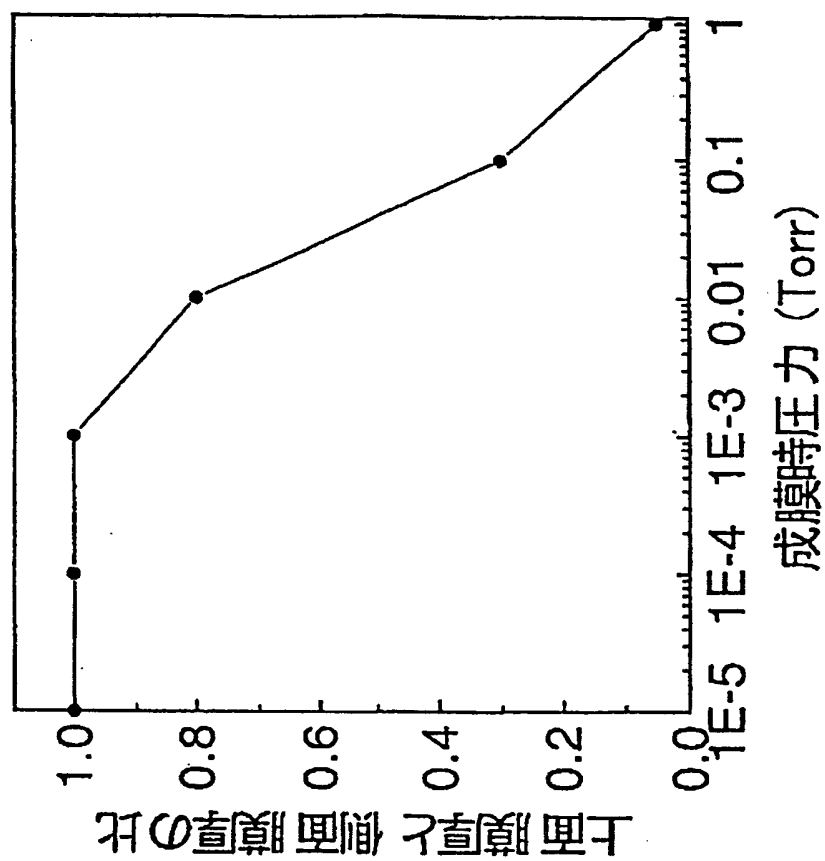
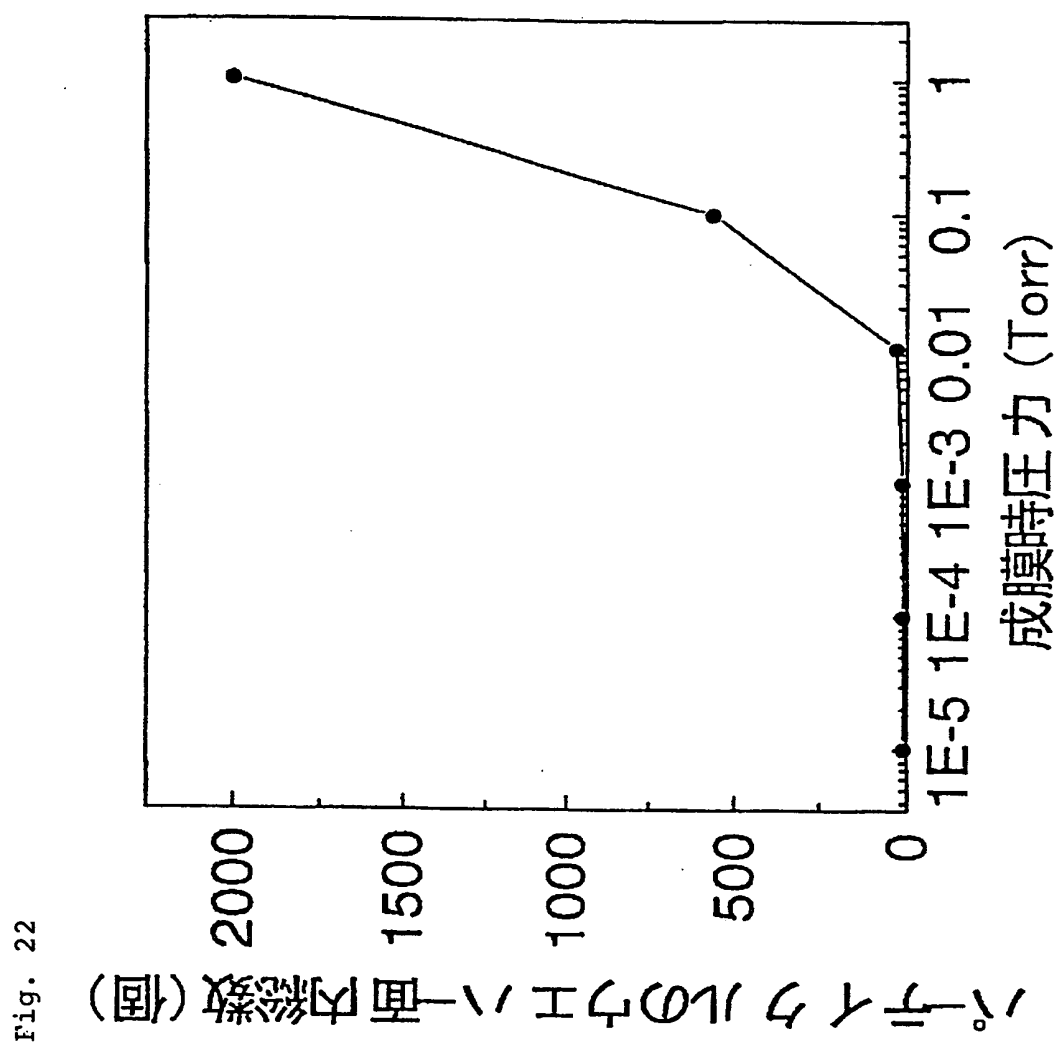


Fig. 21









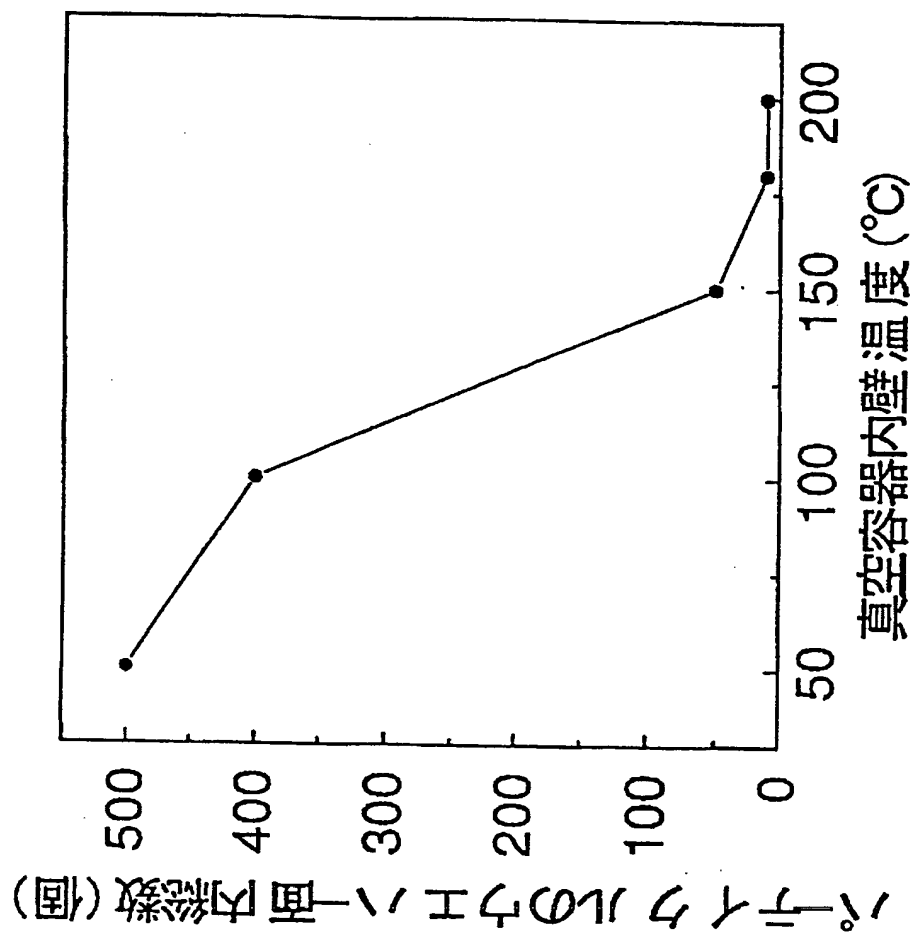




Fig. 24

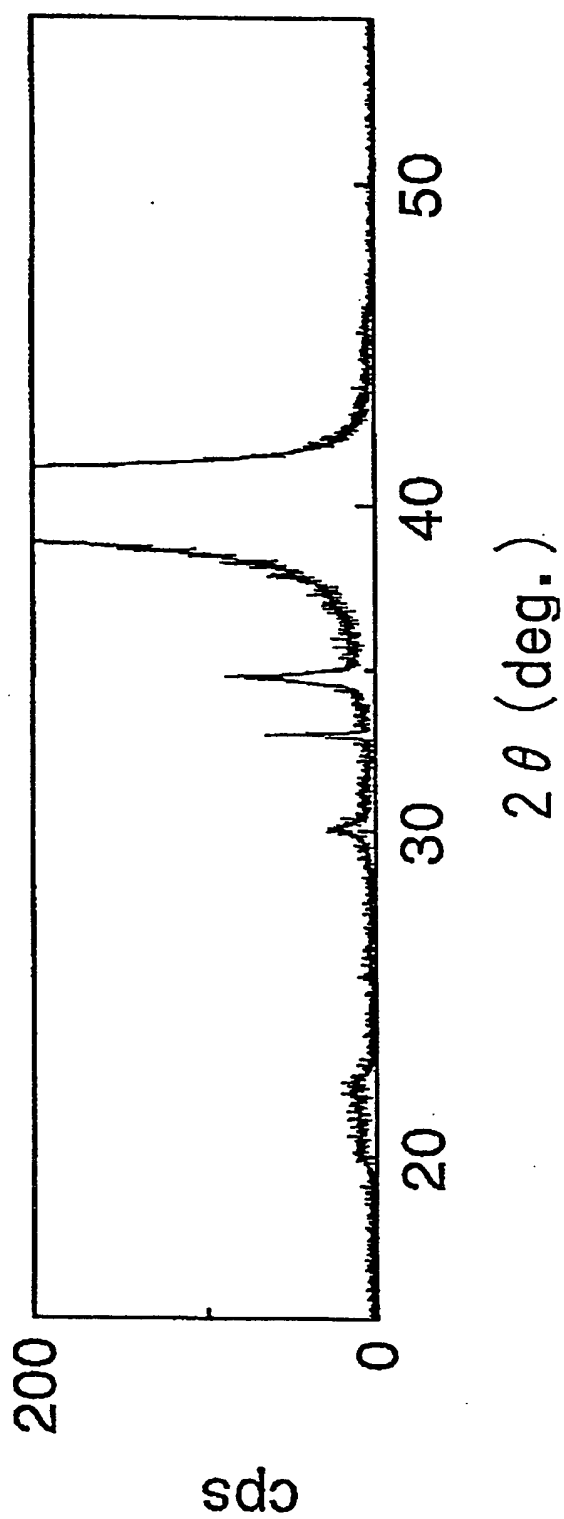
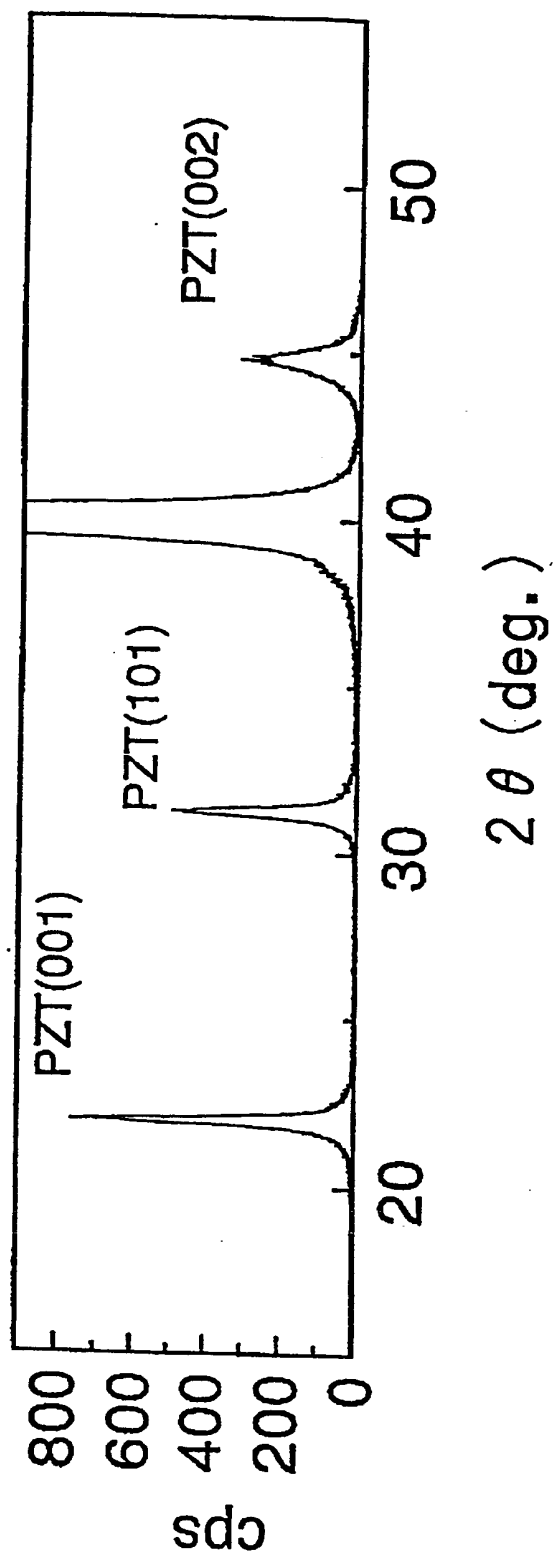




Fig. 25





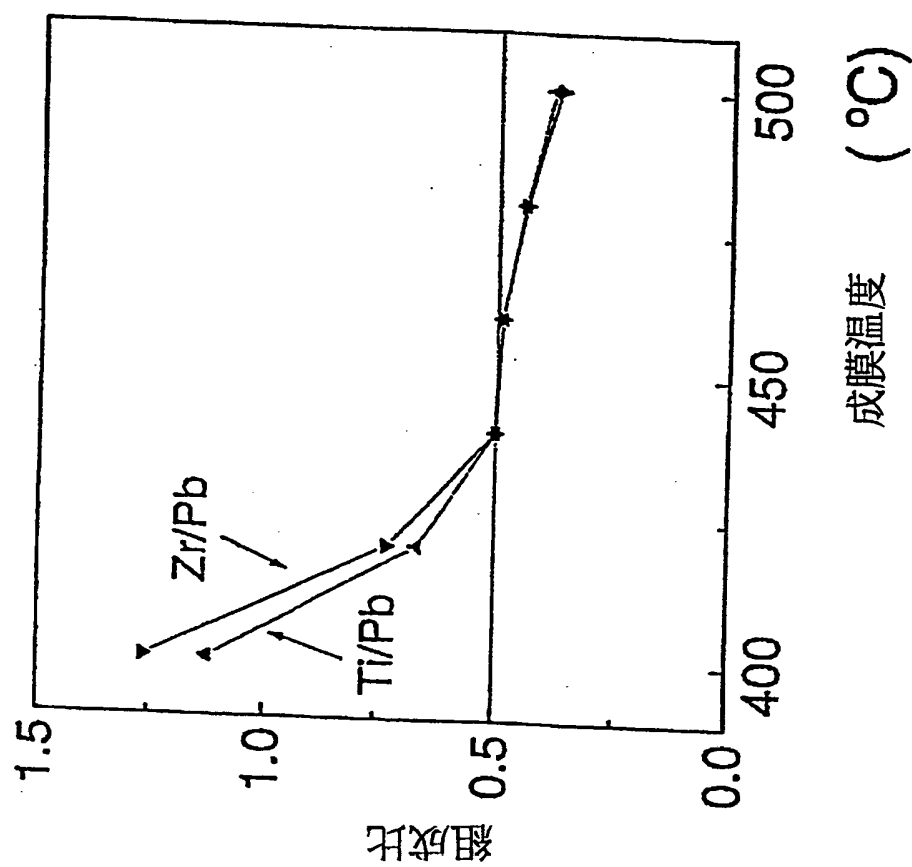


Fig. 26





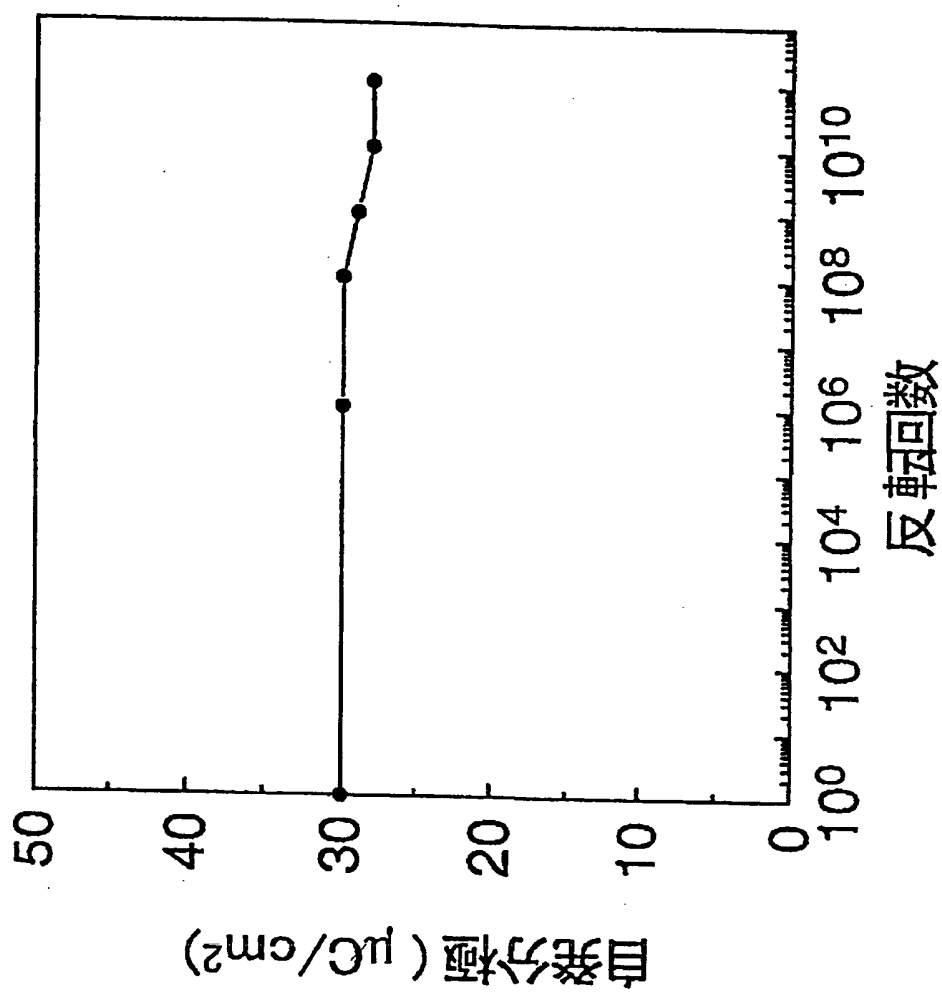


Fig. 27



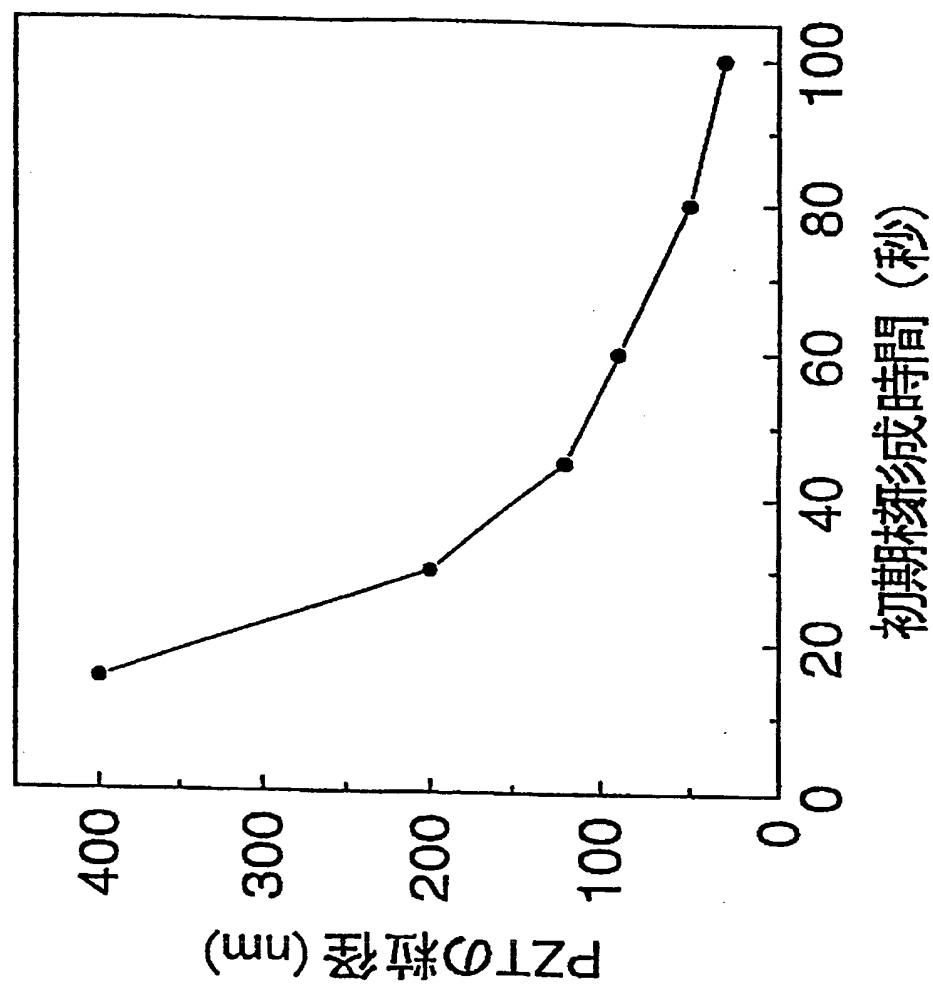


Fig. 28



Fig. 29 (A)

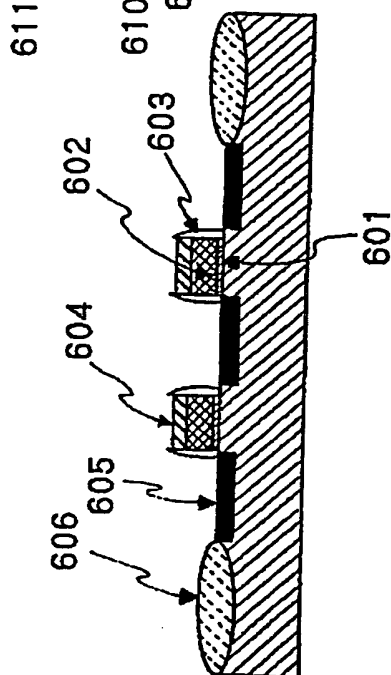


Fig. 29 (B)

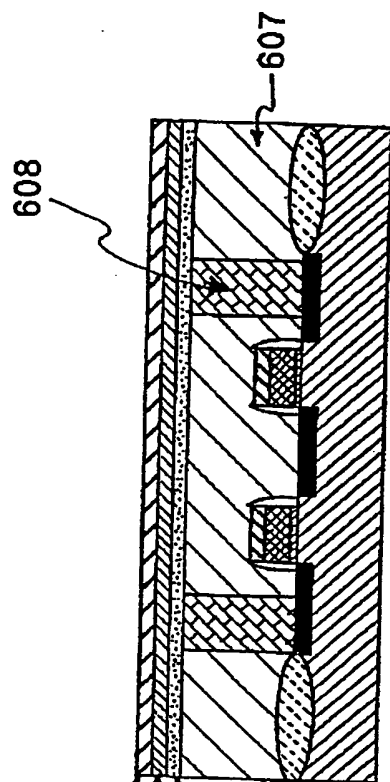


Fig. 29 (C)

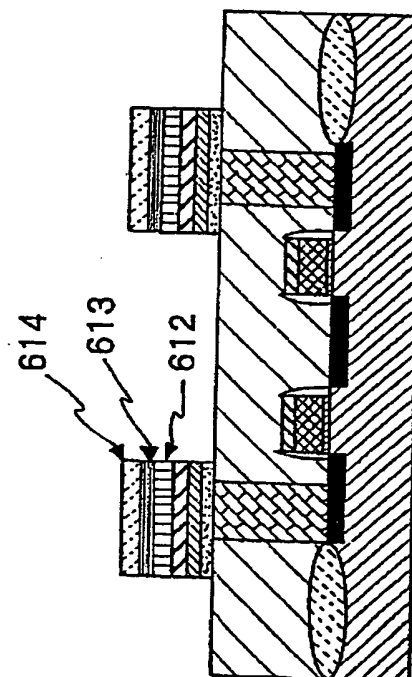


Fig. 29 (D)

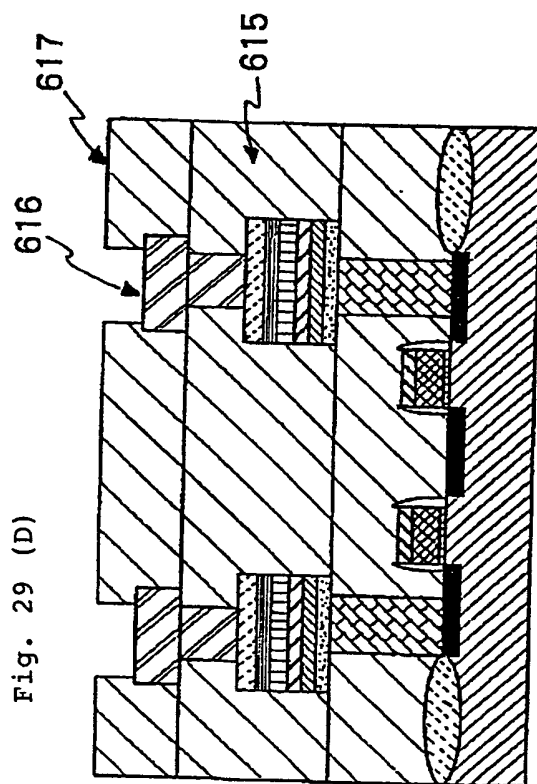




Fig. 30 (A)

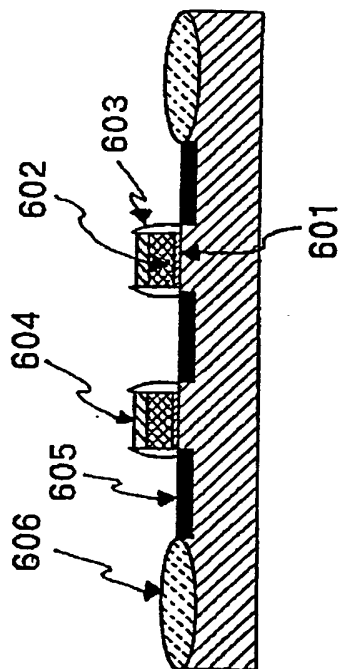


Fig. 30 (B)

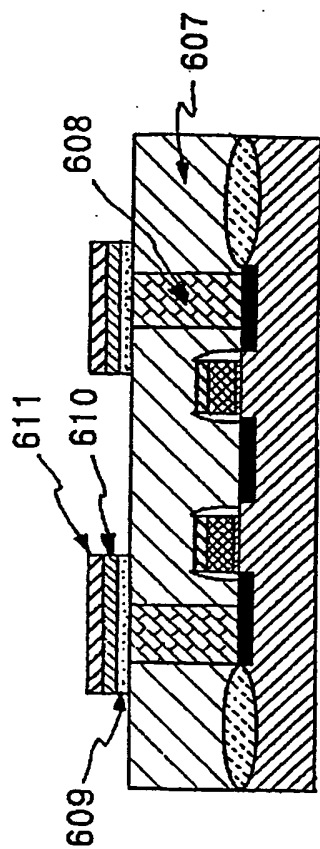


Fig. 30 (C)

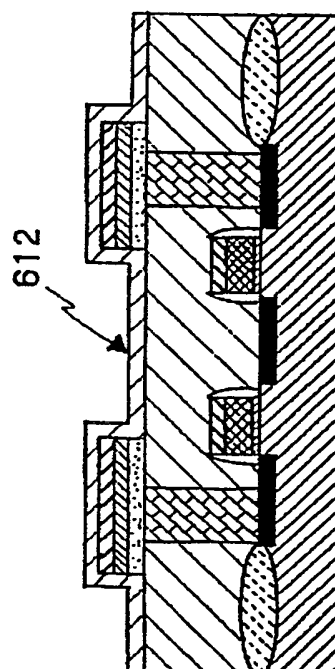


Fig. 30 (D)

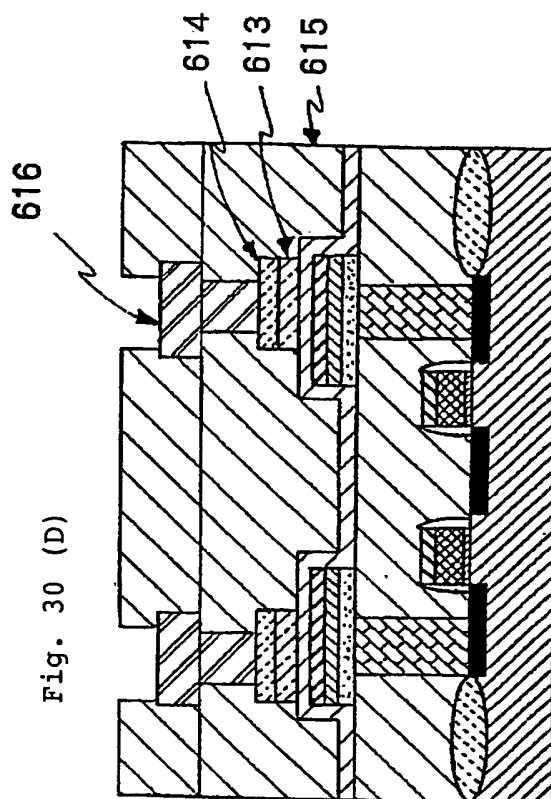






Fig. 31 (A)

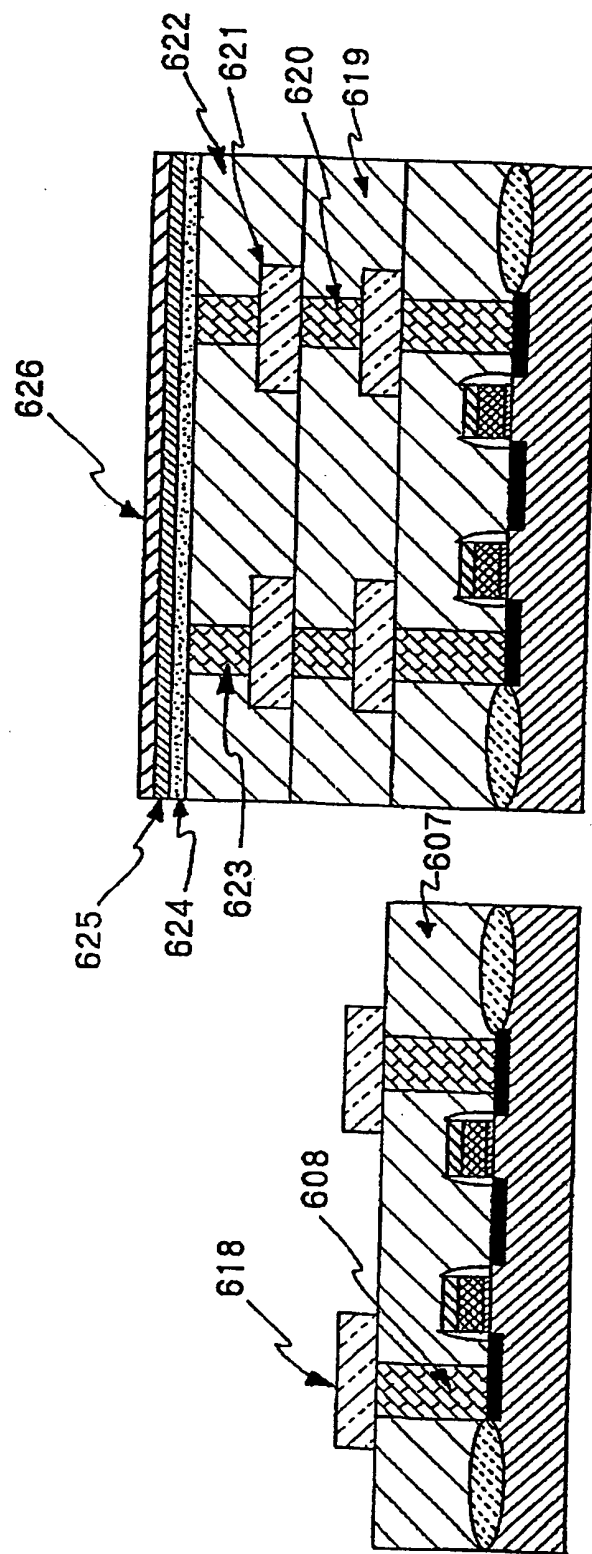


Fig. 31 (B)

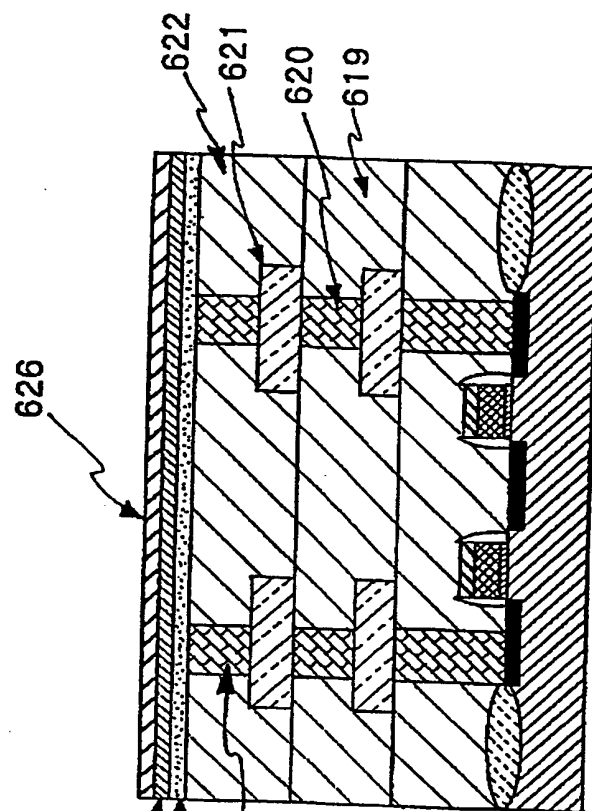




Fig. 32 (D)

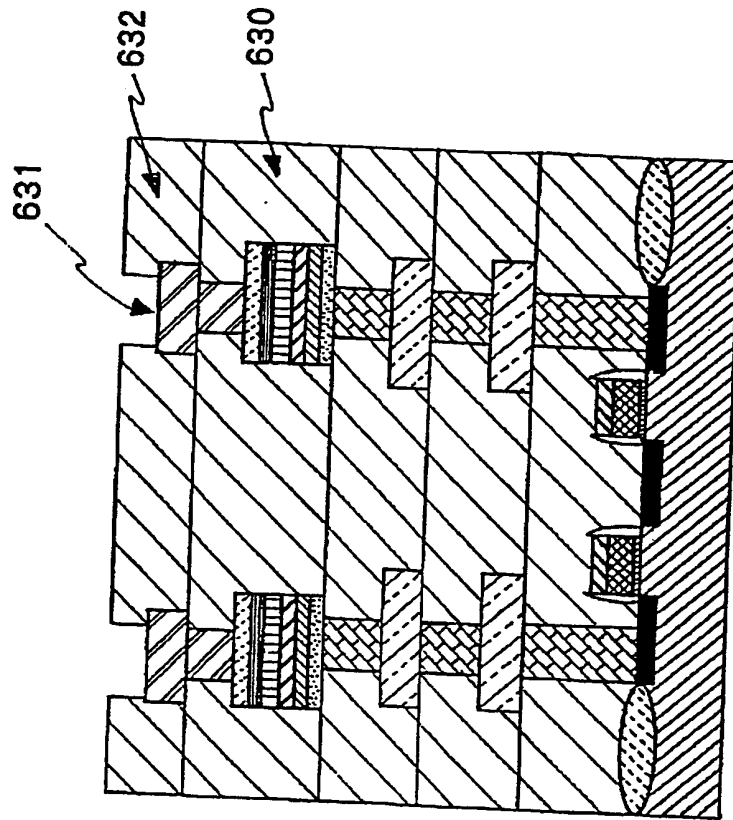


Fig. 32 (C)

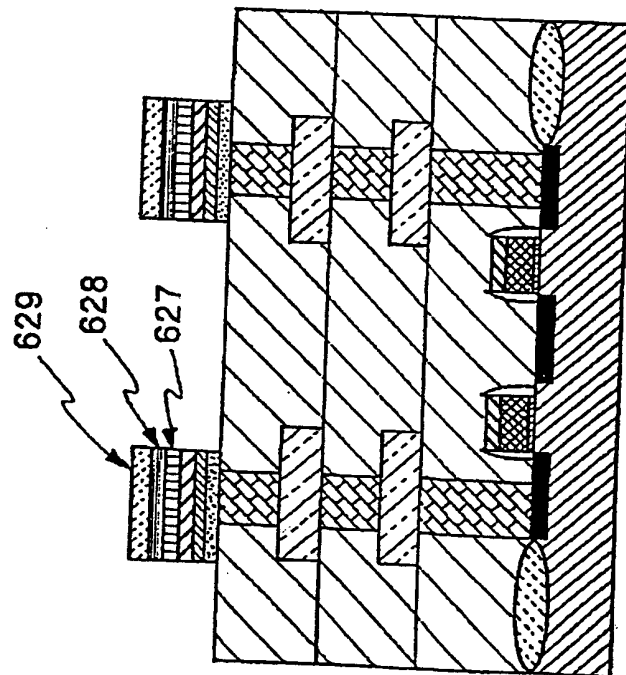




Fig. 33

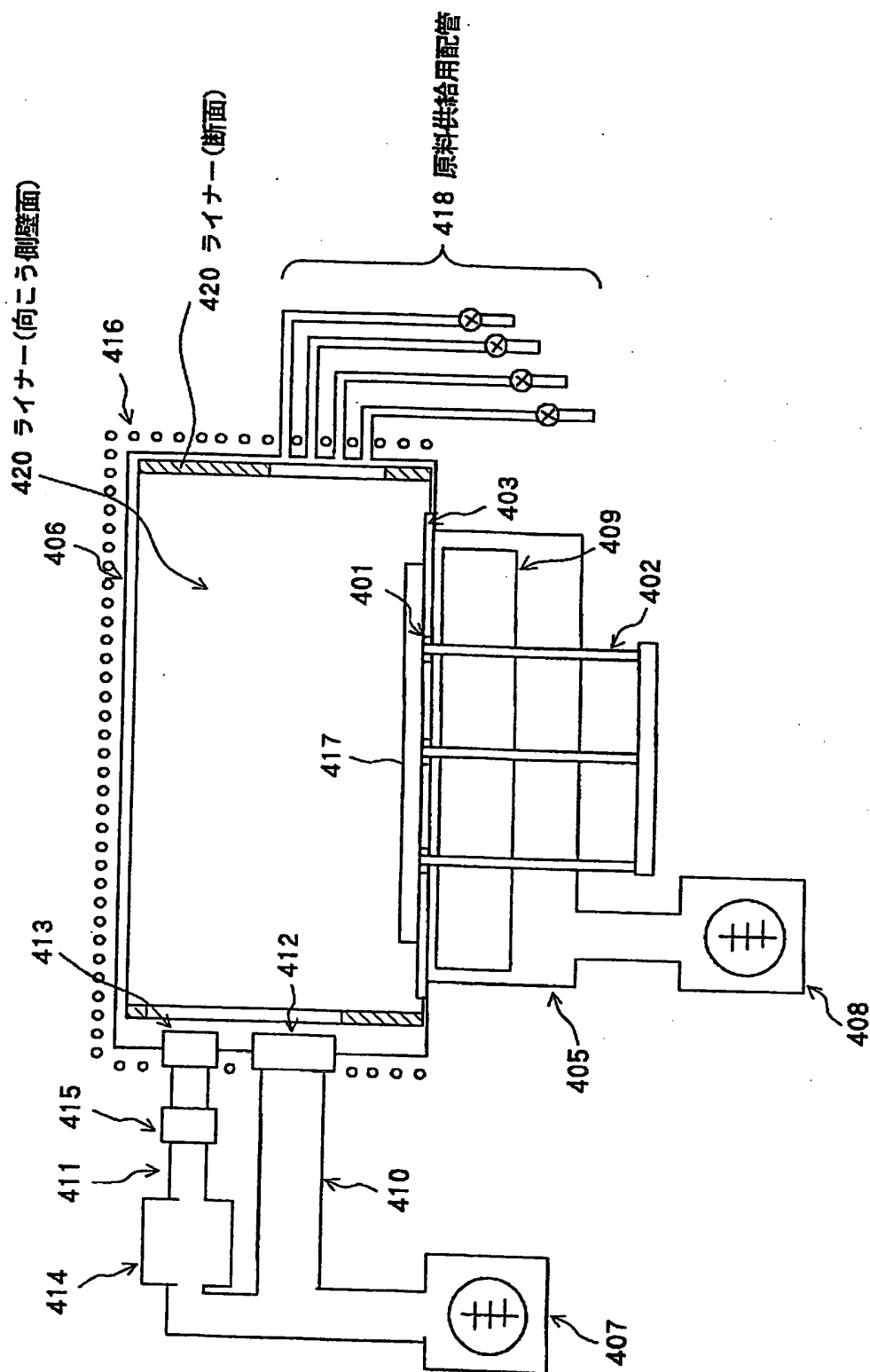




Fig. 34

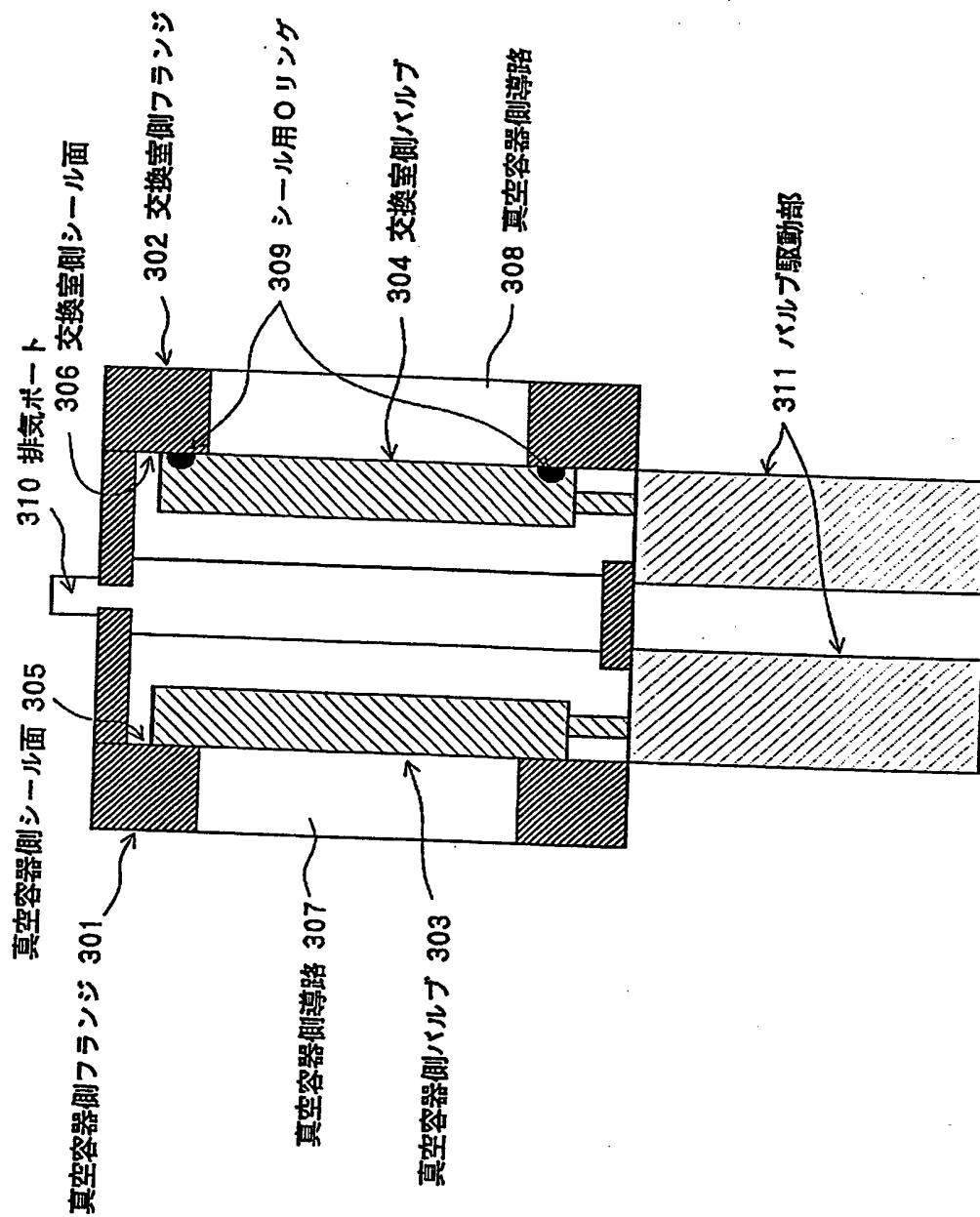






Fig. 35

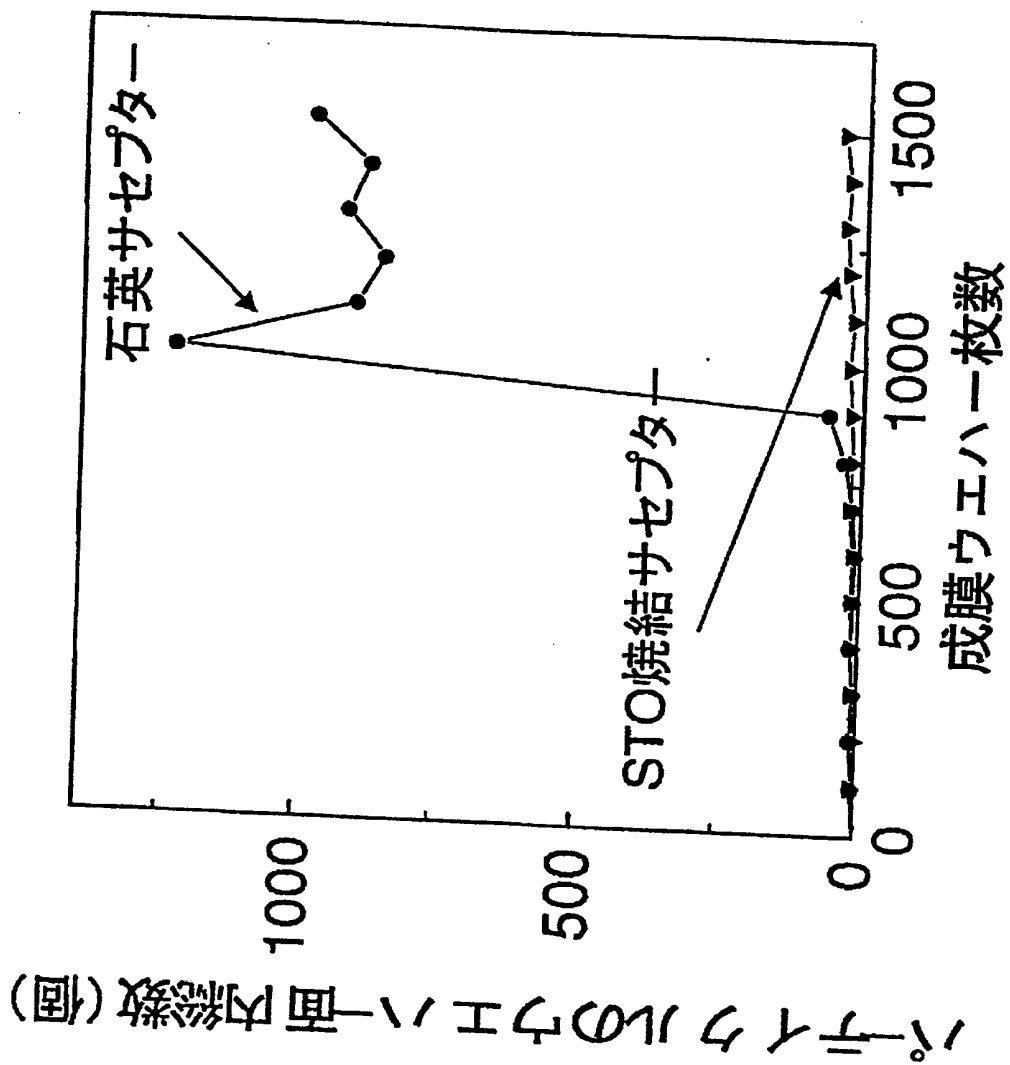
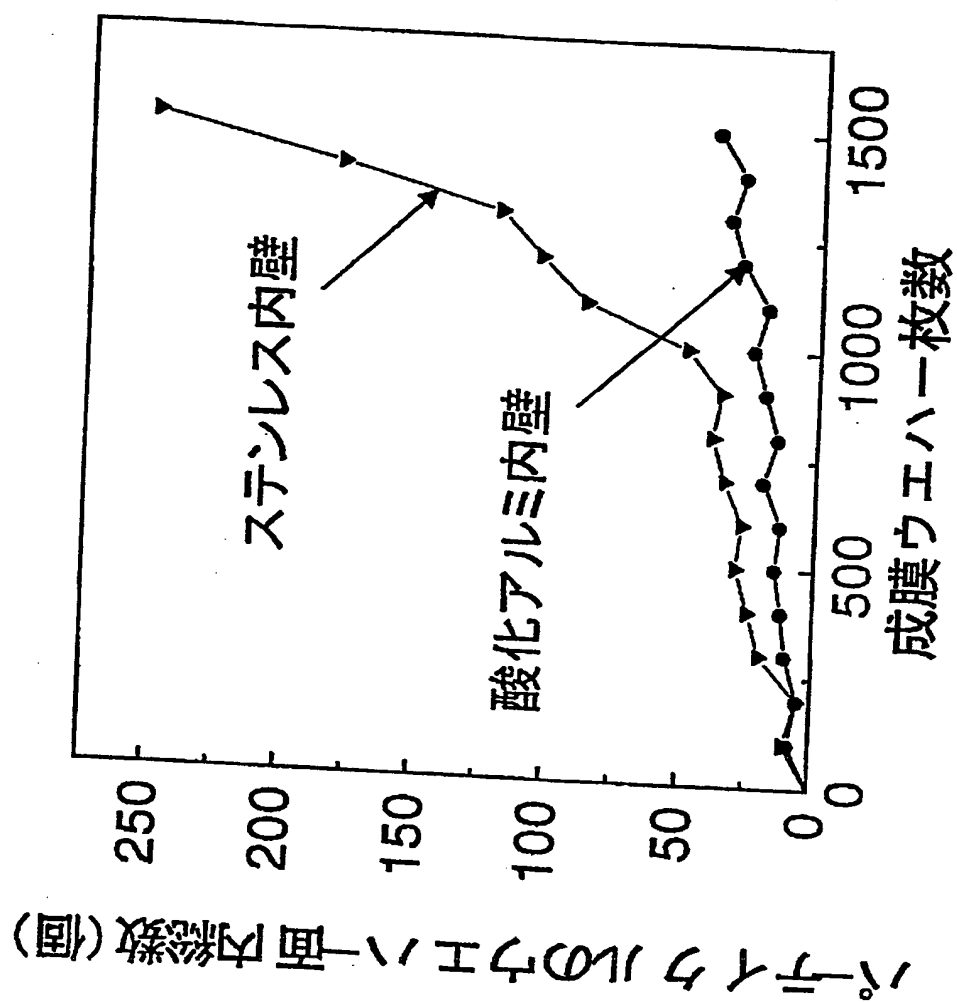




Fig. 36





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04145

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> H01L21/316, H01L21/31, H01L27/108

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01L21/316, H01L21/31, H01L27/108

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-12833, A (Sharp Corp.), 16 January, 1998 (16. 01. 98), Full text (Family: none)	1-14
A	JP, 9-321234, A (Sharp Corp.), 12 December, 1997 (12. 12. 97), Full text (Family: none)	1-14
A	JP, 5-21744, A (Sony Corp.), 29 January, 1993 (29. 01. 93), Full text (Family: none)	1-14
A	JP, 10-41486, A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 13 February, 1998 (13. 02. 98), Full text (Family: none)	15-31
A	JP, 9-223673, A (Daido Steel Co., Ltd.), 26 August, 1997 (26. 08. 97), Fig. 2 (Family: none)	32-46

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
18 October, 1999 (18. 10. 99)

Date of mailing of the international search report  
26 October, 1999 (26. 10. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



4

4

r

v

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/04145

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. CL<sup>5</sup> H01L21/316 H01L21/31 H01L27/108

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. CL<sup>5</sup> H01L21/316 H01L21/31 H01L27/108

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国特許実用新案公報 1994-1999年

日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-12833, A (シャープ株式会社), 16. 1月. 1998 (16. 01. 98), 全文 (ファミリーなし)	1~14
A	JP, 9-321234, A (シャープ株式会社), 12. 12月. 1997 (12. 12. 97), 全文 (ファミリーなし)	1~14
A	JP, 5-21744, A (ソニー株式会社), 29. 1月. 1993 (29. 01. 93), 全文 (ファミリーなし)	1~14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 10. 99

国際調査報告の発送日

26.10.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池淵 立

4R

8831

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-41486, A (三星電子株式会社), 13. 2月. 1998 (13. 02. 98), 全文 (ファミリーなし)	15~31
A	JP, 9-223673, A (大同特殊鋼株式会社), 26. 8月. 1997 (26. 08. 97), 図2 (ファミリーなし)	32~46